

Диацетилен: промышленно перспективные реакции

И.А.Маретина, Б.А.Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (395)239–6046

Обзор посвящен перспективным промышленным синтезам на основе диацетилена, образующегося в качестве побочного продукта при электрокрекинге, окислительном пиролизе метана и при получении ацетилена плазмохимическим методом. Обсуждены реакции диацетилена и его производных с моно- и динуклеофильными агентами в условиях хемосорбции диацетилена из производственных газов, приводящие к стабильным реакционноспособным соединениям — ценным полупродуктам для органического синтеза и фармацевтической промышленности. Рассмотрены особенности реакций диацетилена в суперкритических средах.

Библиография — 266 ссылок.

Оглавление

I. Введение	642
II. Проблема утилизации диацетилена	642
III. Реакции с аминами	643
IV. Реакции со спиртами	646
V. Реакции с сероцентрированными нуклеофилами	649
VI. Реакции с кетоксимами и амидоксимами	651
VII. Реакции с гидразинами и семикарбазидом	651
VIII. Реакции с гуанидином	652
IX. 1-Диалкиламинобут-1-ен-3-ины — синтоны для получения гетероциклических соединений	653
X. Реакции с карбонильными соединениями	653
XI. Заключение	657

I. Введение

Одним из важнейших направлений основного органического синтеза является получение химических продуктов на базе ацетилена. После некоторого периода заметного спада (в 1955–1975 гг.) интерес к ацетиленовому сырью возобновился.¹ Важную роль в изменении отношения к ацетилену в органическом синтезе сыграли ориентация на уголь и газ как на сырье будущего и разработка новых технологий получения ацетилена из угля, например, плазмохимических процессов.² Особенно эффективным оказалось использование ацетилена и его производных в малотоннажных синтезах сложных и дорогостоящих органических веществ.^{1,2}

Фундамент современной промышленной химии ацетилена заложен классическими работами А.Е.Фаворского и В.Реппе (реакции винилирования, этилирования, карбонилирования). Накопленные к настоящему времени обширные экспериментальные данные о реакциях с участием ацетилена нашли отражение в многочисленных монографиях и обзорах.^{1–40} Вместе с тем технологические аспекты химии ацети-

лена явно недооценивались. Это относится, в частности, к диацетилену (бутадиину), образующемуся при производстве ацетилена. С точки зрения потенциальной ценности побочных продуктов, получаемых из ацетилена и сопутствующих веществ (метилацетилен, аллен, диацетилен, высшие алкины, фенилацетилен и другие), диацетилен занимает второе место после метилацетилен-алленовой фракции.

Большой вклад в развитие химии диацетилена, ориентированной на его промышленное использование, внесли отечественные ученые школы М.Ф.Шостаковского^{3,8,11–32,34} и школы А.А.Петрова.^{36–40} Цель настоящего обзора — проанализировать и систематизировать имеющиеся литературные данные по промышленным синтезам на основе диацетилена и оценить перспективы развития этой области химии.

II. Проблема утилизации диацетилена

Несмотря на то что многие соединения ряда диацетилена (1,3-диины) были известны еще в XIX в., их химия стала развиваться после 1950 г.³ Этому способствовало обнаружение их в природе,^{4,5} а также среди продуктов электрокрекинга и окислительного пиролиза метана.⁶

В промышленных условиях в ходе этих двух процессов наряду с ацетиленом образуется ряд его гомологов и производных, и среди них наиболее интересным в плане практического использования является диацетилен, количество которого достигает 5% от объема производимого ацетилена.¹

Утилизация сопутствующего диацетилена представляет серьезную проблему для химической технологии. Все промышленные методы выделения ацетилена основаны на тех-

И.А.Маретина. Доктор химических наук, научный сотрудник лаборатории неперелых гетероатомных соединений ИРХ СО РАН. Телефон: (395)246–6409.

Б.А.Трофимов. Академик, директор того же института. Телефон: (395)246–1411, e-mail: admin@iriokh.irk.ru
Область научных интересов авторов: химия алкинов, синтез и реакционная способность неперелых гетероатомных соединений, в том числе азотсодержащих гетероциклических соединений.

Дата поступления 29 ноября 1999 г.

нике адсорбции–десорбции. Для извлечения высших алкинов и диацетиленов применяют селективные растворители — безводный аммиак, охлажденный метанол, *N*-метилпирролидон, ДМФА.^{3,6}

Первое решение проблемы утилизации диацетиленов было предложено и реализовано на старейшем нефтехимическом комбинате «Chemische Werke Huls A.G.».⁴¹ Получение 1-метоксибут-1-ен-3-ина на основе сопутствующего диацетиленов в виде 50%-ного метанольного раствора описано в работе⁴². Но этот метод не нашел промышленного применения из-за высокой концентрации диацетиленов в реакторе. Существующие в России законодательства в области охраны труда запрещают промышленные технологии, предполагающие наличие материальных потоков (газовых или жидкостных), содержащих более 10% диацетиленов.⁶ Поэтому вопросам извлечения диацетиленов из газов пиролиза углеводородного сырья уделялось много внимания, в основном с точки зрения безопасности выделения ацетиленов в связи со склонностью диацетиленов к полимеризации и разложению со взрывом.

Следует отметить, что работы с диацетиленом на производстве, равно как и в лаборатории, относятся к категории особо опасных. Поэтому очень важно учитывать опыт, накопленный в этой области. Нельзя допускать возможность образования жидкой фазы в газовых потоках, содержащих диацетилен. Разрабатывая схемы химического связывания диацетиленов в практически полезные соединения, надо использовать только щелочные среды, поскольку полимеры, образующиеся в этих условиях как побочные продукты, не опасны. Работа с конденсатом или продуктами, полученными на основе производственных диацетиленосодержащих газов, существенно отличается от работы с чистым диацетиленом — полимеризационные процессы за счет присутствия высших 1,3-диенов в данном случае более выражены. В связи с этим предпочтительно получать соединения, которые легко отгоняются. Высококипящие продукты из таких смесей обычными приемами выделить трудно.

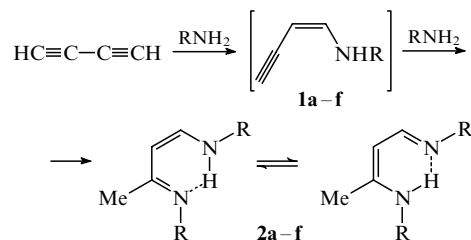
Отечественные разработки с учетом требований по технике безопасности были осуществлены для процессов двух типов — с использованием в качестве селективных растворителей жидкого аммиака^{36,43,44} и *N*-метилпирролидона.³⁷ Один из возможных способов утилизации диацетиленов основывается на его реакции со спиртами.^{36,37,41,42} Продукты этой реакции могут быть использованы для получения ряда ароматических и гетероциклических соединений, применяющихся в качестве мономеров, красителей, фармацевтических препаратов, в производстве витаминов, пластификаторов, гербицидов, ускорителей вулканизации каучуков, полупродуктов для материалов электронной техники, ингибиторов коррозии металлов широкого спектра действия.^{36,37} С помощью других превращений диацетиленов можно синтезировать гетероциклические соединения, недоступные иными путями.^{38–40,45–47} Это дает возможность рассматривать и использовать диацетилен и его гетерофункциональные производные как синтоны для направленного синтеза гетероциклических соединений.^{11–17,38–40,47}

Диацетилен наиболее легко вступает в реакции нуклеофильного присоединения с аминами, спиртами и тиолами, образуя аддукты, реакционная способность которых позволяет считать их перспективными для практического использования. В реакциях с нуклеофильными агентами диацетилен ведет себя как типичный алкин, активированный акцепторной группой,⁴⁷ т.е. присоединение происходит по концевому атому углерода ацетиленовой связи и приводит к образованию 1-гетероалк-1-ен-3-инов.

III. Реакции с аминами

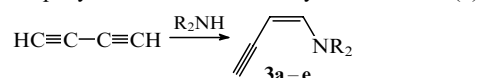
Присоединение первичных аминов к диацетилену легко протекает при 30–40°C в отсутствие катализатора. Выделить моноаддукты типа **1** обычно не удается,⁴⁸ описан лишь

1-трет-бутиламинобут-1-ен-3-ин (**1f**).⁴⁹ Продуктами реакции являются метил-β-алкиламиновинил-*N*-алкикетимины, или таутомерные им *N*-алкил-3-алкиламинокроноальдимины **2**, образующиеся с хорошими выходами.



R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c), Prⁱ (d), Buⁿ (e), Buⁱ (f).

Согласно литературным данным,^{48,49} аддукты **2** имеют *s*-*Z*-конформацию, стабилизированную внутримолекулярной водородной связью. С вторичными аминами диацетилен образует 1-диалкиламинобут-1-ен-3-ины (**3**).^{3,47}



R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c), Buⁿ (d); R₂N = N(CH₂CH₂O)₂ (e).

Изучена стереохимия реакции диацетиленов с диэтиламином в разных растворителях и при различных температурах, протекающая с образованием *Z*- и *E*-изомеров **3b**.⁵⁰ При повышении температуры соотношение *E*:*Z* увеличивается. В ацетонитриле, диэтилаmine, ТГФ при 0–20°C преобладает *Z*-изомер, тогда как в этаноле при 20°C преимущественно образуется *E*-изомер. Переход *Z* → *E* происходит только при фотолитезе.

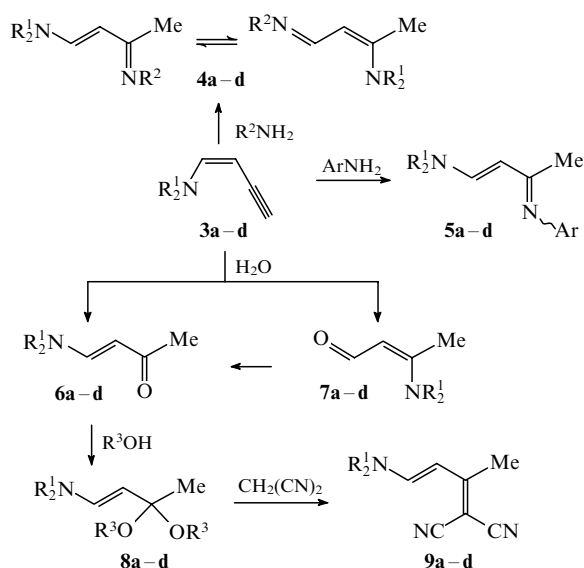
Кинетика присоединения вторичных аминов к диацетилену в диоксане при 20–80°C соответствует второму порядку реакции.⁵¹ Образование соединений **3b,d** контролировали методом УФ-спектроскопии. На основании низких значений энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -55$ э.е.) и энтальпии активации ($\Delta H^\ddagger = 33.4$ кДж·моль⁻¹) для амина **3b** было высказано предположение,⁴⁷ что присоединение протекает через стадию образования интермедиатов со значительным разделением зарядов (биполярные ионы). Конечные продукты получают в результате внутримолекулярного (*E*-изомер) или межмолекулярного (*Z*-изомер) переноса протона. Разделение зарядов в переходном состоянии способствует определенной ориентации молекул амина и диоксана и обуславливает низкие значения энтропии и энтальпии активации.⁴⁷

1-Диалкиламинобут-1-ен-3-ины **3** с первичными алкильными заместителями в реакции с первичными аминами образуют в результате обмена аминогруппами потенциально таутомерные аминокроноальдимины **4**. С ариламины соединения **3** дают *C*-(2-диалкиламиновинил)-*C*-метил-*N*-арилазометины **5**.^{40,48} Продуктами гидратации аминов **3** в зависимости от условий являются либо 4-диалкиламинобут-3-ен-2-оны **6**,^{3,46,52,53} либо 3-диалкиламинобут-2-енали **7** (схема 1).⁴⁶

Присоединение спиртов к енаминокетонам **6**, катализируемое основаниями, приводит к винилограм аминаоацеталей **8**,⁴⁰ которые легко реагируют с СН-кислотами, например малонодинитрилом, образуя диен **9** (см. схему 1).⁴⁰ В результате последовательного *C*-алкилирования и гидрирования аминов **3** получают *N*-монозамещенные 1-аминоалканы — удобные синтоны для нуклеофильного введения 4-аминобутильной группы.⁵⁴

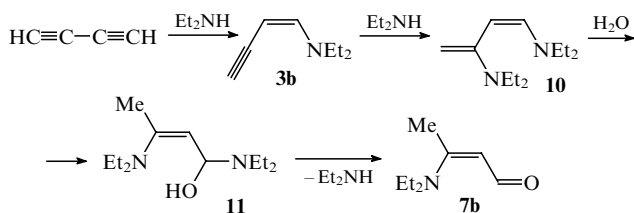
Реакция диацетиленов с избытком диэтиламина в разбавленных водных растворах ацетонитрила, этанола и ТГФ приводит к диаддукту — 1,3-бис(диэтиламино)бута-1,3-диену (**10**), который при концентрировании реакционной смеси подвергается гидратации остаточным количеством

Схема 1



$R^1 = \text{Me (a), Et (b), Pr}^n \text{ (c), Bu}^n \text{ (d)}$.

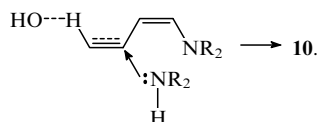
воды, превращаясь сначала в спирт **11**, а затем, после отщепления диэтиламина, — в альдегид **7b**.⁵⁵



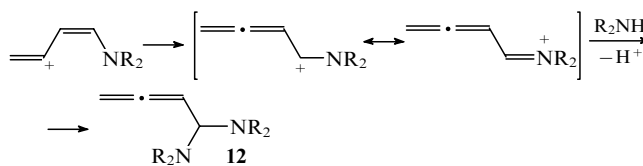
Взаимодействие моноаддукта **3b** с диэтиламином сопровождается появлением в УФ-спектре реакционной смеси полосы в области 325 нм, интенсивность которой возрастает при одновременном падении интенсивности полосы при 275 нм, отвечающей исходному амину **3b**. После завершения реакции в УФ-спектре остается только первая полоса, принадлежащая продукту **10**.⁵⁵

В ИК-спектре полоса поглощения исходного енина **3b** смещается в низкочастотную область, ее интенсивность уменьшается, и появляется полоса при 1580 см^{-1} , соответствующая продукту **10** Z-конфигурации,⁵⁵ интенсивность которой в ходе реакции увеличивается. Первая молекула диэтиламина присоединяется к диацетилену в ацетонитриле значительно быстрее, чем вторая.

Таким образом, лимитирующей стадией превращения диацетилена в бисаддукт **10** является первая стадия реакции. Ускоряющее влияние растворителя связывают с его неполным обезвоживанием и электрофильным катализом молекулами воды, атакующими терминальный атом этинильной группы:

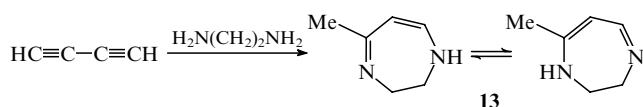


С таким переходным состоянием согласуются наблюдаемая регионаправленность реакции и Z-конфигурация образующегося диена, а также большая отрицательная энтропия и низкая энергия активации реакции. Перенос протона и присоединение нуклеофила, по-видимому, в достаточной степени синхронны, поскольку не происходит ожидаемого в таком случае переноса положительного заряда к α -атому углерода, ибо иначе наблюдалось бы образование аллена **12**.⁵⁵

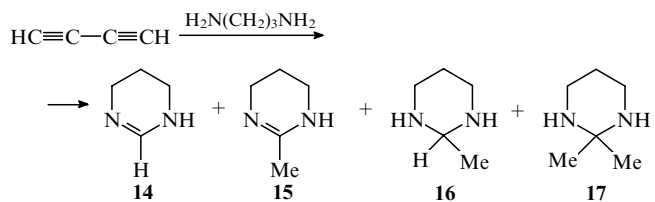


В водных растворах в роли нуклеофила выступает вода, что приводит к образованию енаминокетона **6b**. Рассчитанные константы скорости этой реакции в водном ТГФ значительно ниже, чем скорости присоединения к амину **3b** второй молекулы диэтиламина, при меньшей величине энтальпии активации. Это подтверждает согласованный характер процесса и участие нуклеофила в лимитирующей стадии обеих реакций, так как вода является гораздо более слабым нуклеофилом, чем диэтиламин.⁵⁵

1,2-Диаминоэтан реагирует с диацетиленом, образуя смесь таутомеров 5-метил-2,3-дигидро-1,4-дiazепина (**13**).⁵⁶

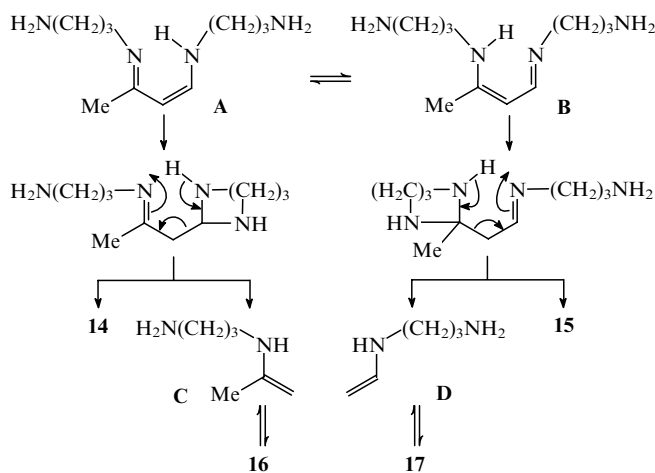


Ожидалось, что продуктом реакции диацетилена и его замещенных гомологов с 1,3-диаминопропаном⁵⁷ будет 1,2,3,4-тетрагидро-1,5-дiazоцин. Однако в действительности получается смесь Δ^1 -тетрагидропиримидина (**14**), 2-метил- Δ^1 -тетрагидропиримидина (**15**), 2-метил- (**16**) и 2,2-диметил-гексагидропиримидина (**17**).



Эти результаты объясняются присоединением двух молекул диамина к одной молекуле диина с образованием диаддуктов **A** и **B**, которые далее способны циклизироваться с фрагментацией по двум направлениям, указанным на схеме 2.

Схема 2

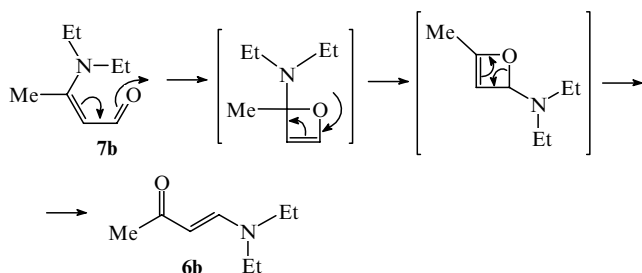


Полученные результаты аналогичны данным по взаимодействию ацетилацетона с 1,3-диаминопропаном⁵⁷ и формально соответствуют распаду производных β -дикетонов.

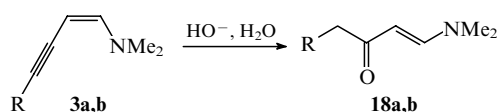
Как отмечалось ранее, с водно-спиртовыми растворами первичных и вторичных аминов диацетилен дает енаминокетоны **6**. Однако было найдено, что константы енаминокетонов **6**, полученных таким путем и синтезированных аминированием алкоксикетонов,⁵⁸ не совпадают. Позже это

несоответствие было объяснено⁵⁹ образованием в реакции диацетилена с водно-спиртовыми растворами аминов наряду с енаминокетонами **6** енаминоальдегидов **7**. В зависимости от размера алкильных заместителей при атоме азота и концентрации водного раствора щелочи (3–5%) содержание альдегида в смеси меняется и может превышать 40% по отношению к кетону.⁵⁹ Так, если 3-диметиламинобут-2-еналь (**7a**) образуется лишь в следовых количествах, то выходы продуктов **7b** и **7d** составляют 35 и 43% соответственно.⁵⁹

Считается,⁴⁶ что образование енаминокетонов **6** из аминов **3** может происходить и через альдегиды **7**. При повышении температуры соотношение кетон:альдегид увеличивается.⁴⁶ Термическая изомеризация проходит количественно, возможно, через оксетеновый цикл. При 150°C альдегид **7b** за 4 ч полностью изомеризуется в кетон **6b**.



Присоединение воды к аминам **3a,b** легко протекает в присутствии каталитических количеств щелочи исключительно в положение 3 и приводит к алкил(2-диметиламиновинил)кетонам **18**.⁶⁰



R = Me (a), Et (b).

Для отделения диацетилена при производстве ацетилена окислительным пиролизом метана на основе описанных превращений был отработан способ его хемосорбции водными растворами первичных и вторичных аминов.⁵⁹ Апробацию проводили на Ереванском ПО «Наирит» с использованием как реального абгаза,[†] так и конденсата, обогащенного диацетиленом. Их состав приведен в табл. 1.⁵⁹ Наличие в абгазе метана, азота, этилена и ряда других компонентов объясняется тем, что для разбавления диацетиленсодержащих газов до концентраций, не представляющих опасности при транспортировке (<10 об.% HC≡C–C≡CH), применяют крекинг-газ после абсорбции из него ацетилена.⁵⁹ Хемосорбцию диацетилена осуществляют 25%-ным водным раствором диметиламина. Число тарелок поглотительного аппарата и его конструкция позволяют добиться того, что улавливается 92–94% диацетилена при его среднем содержании 6–7%. Присоединение диметиламина к диацетилену происходит при 25–30°C, причем реакция экзотермична, что приводит к медленному повышению температуры реакционной массы до 50°C.[‡] Образующийся на первой стадии амин **3a** был выделен из реакционной смеси как индивидуальный продукт и охарактеризован.⁵⁹

[†] Абгаз — это технический термин, обозначающий абсорбционный газ.

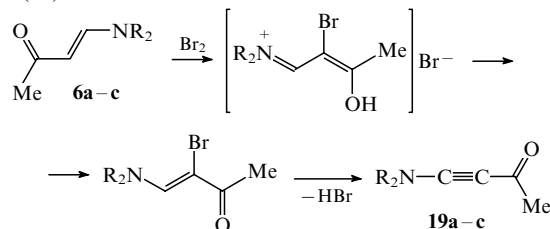
[‡] Из всей гаммы продуктов, сопутствующих диацетилену, вторым после него по реакционной способности является винилацетилен, но даже он взаимодействует с водными растворами вторичных аминов с заметной скоростью лишь при 100°C в автоклаве.⁶¹

Таблица 1. Состав абгаза и его конденсата.

Компонент	Содержание, об. %	
	в абгазе	в конденсате
Водород	35–40	—
Метан	20–25	—
Азот	7.0–11.0	—
Диацетилен	6.0–8.0	36–52
Этилен	1.0–2.0	—
Метилацетилен	1.0–1.5	5.5–7.5
Бензол	1.0–1.5	5.0–7.0
Аллен	0.5–1.0	3.5–5.5
Винилацетилен	0.5–1.8	4.0–4.5

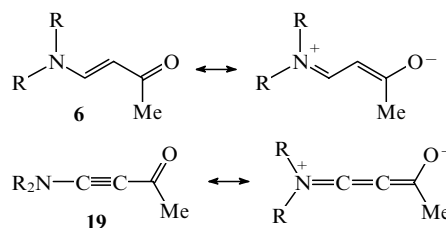
Затем реакционную массу направляют в реактор, где при 60–65°C происходит гидратация тройной связи. Полученные кетоны **6** вполне стабильны и являются удобными четырехуглеродными синтонами для получения гетероциклических соединений.^{38–40}

Бромированием и дегидробромированием енаминокетонов **6** можно легко получить перспективные для синтеза гетероциклических соединений 4-диалкиламинобут-3-ин-2-оны (**19**).^{62–67}



R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c).

Строению и реакционной способности енаминокетонов **6**, **18** и инаминокетонов **19** посвящен ряд публикаций.^{38, 39, 52, 62} Методом спектроскопии ЯМР ¹³C изучено влияние заместителей на распределение электронной плотности в молекулах ен- и инаминокарбонильных соединений. Для этого определены константы спин-спинового взаимодействия (KССВ) ядер ¹³C–¹³C (*J*_{CC}) двойной и тройной связей.⁶² Наблюдается значительное уменьшение величин *J*_{CC} по сравнению со значениями, рассчитанными по аддитивной схеме. Причиной этого является выравнивание кратностей связей за счет прямого полярного сопряжения через двойную (тройную) связь неподеленной пары электронов атома азота и π-системы карбонильного фрагмента.

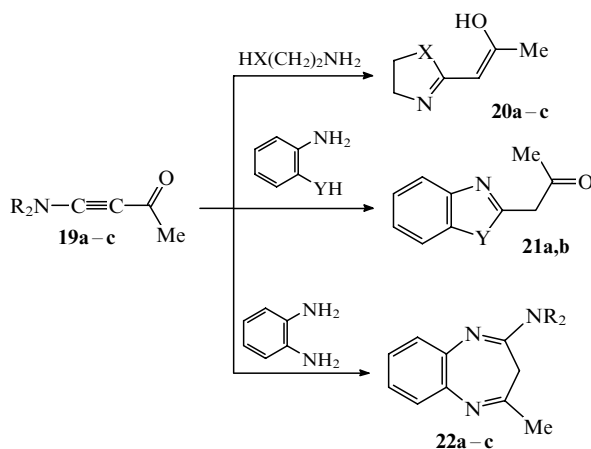


Оценен вклад биполярной резонансной формы: в случае енаминокетонов **6** он составляет около 30%, а для инамино-кетонов **19** превышает 50%.⁶² При анализе в спектре ЯМР ¹³C химических сдвигов атомов углерода тройной связи замещенных инаминов в сравнении с аналогичными величинами для атомов углерода двойной связи енаминов сделан вывод о наличии встречной поляризации ортогональной π-системы тройной связи в инаминах, содержащих акцепторные группы.⁶²

Этот эффект проявляется в аномально низких значениях вклада экранирования диалкиламиногруппой атома угле-

рода кратной связи, ближайшего к атому азота. Данные о строении инаминокарбонильных соединений свидетельствуют о том, что на распределение электронной плотности в их молекулах, а следовательно, и на их реакционную способность существенное влияние оказывает сквозное сопряжение донорной и акцепторной групп через кратную связь (так называемый пуш-пульный эффект). Это приводит к появлению специфических свойств, принципиально отличающих указанные соединения как от простых инаминов, так и от кетонов, содержащих тройную связь.⁴⁰

В реакциях циклообразования инаминокетоны **19** ведут себя иначе, чем енаминокетоны **6**, **18**.^{38, 39, 52} Так, если енаминокарбонильные соединения при циклообразовании обычно поставляют трехуглеродный фрагмент,⁴⁰ то инаминокетоны чаще всего реагируют как простые инамины с двукратной атакой бифункциональными реагентами атомов углерода тройной связи (1,1-атака).⁵²



19, 22: R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c); **20:** X = NH (a), O (b), S (c);

21: Y = O (a), S (b).

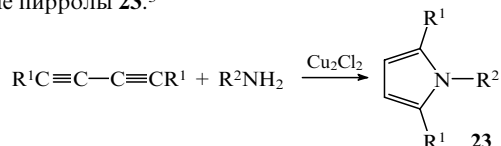
Так, реакция инаминокетонов **19** с этилендиамином, этаноламином и 2-меркаптоэтанолом проходит с отщеплением диалкиламиногруппы и образованием соответственно 1-(4,5-дигидроимидазол-2-ил)проп-1-ен-2-ола (**20a**), 1-(4,5-дигидрооксазол-2-ил)проп-1-ен-2-ола (**20b**) и 1-(4,5-дигидротиазол-2-ил)проп-1-ен-2-ола (**20c**), содержащих полностью енолизированный карбонильный фрагмент.^{68, 69} Описано использование производных **20** как фактора X₂-ингибирования,⁷⁰ а также как антиконвульсантов (промышленные электрошоковые травмы).⁷¹

Инаминокетоны **19** реагируют с α,β-бифункциональными соединениями — 2-аминофенолом и 2-аминотиофенолом — как простые инамины,^{72–76} образуя 1-(бензооксазол-2-ил)пропан-2-он (**21a**) и 1-(бензотиазол-2-ил)пропан-2-он (**21b**) соответственно.^{77, 78} На основе бензотиазола **21b** синтезированы препараты для модулирования сигнальной информации,⁷⁹ фармацевтические препараты против ацидофилии, бронхиальной астмы, аллергических реакций,⁸⁰ диабета, нефропатии.⁸¹ Бензотиазолы типа **21b** проявляют гербицидную активность,⁸² используются для приготовления жидкокристаллических композиций.⁸³

Продуктами циклизации инаминокетонов **19** с *o*-фенилендиамином являются 2-диалкиламино-4-метил-3*H*-1,5-бензодиазепины **22**,⁶⁹ полученные с выходами до 83%.

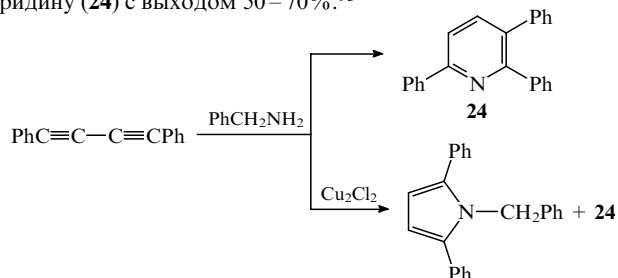
Запатентованы светочувствительные материалы на основе бензодиазепинов **22**.⁸⁴ Соединения этого класса используются для лечения холецистита и гастрита,⁸⁵ менингита,⁸⁶ как ингибиторы скваленсинтазы,⁸⁷ нетипичные нейрелептики,⁸⁸ противогрибковые препараты (в отношении *Penicillium notatum*).⁸⁹ Таким образом, бензодиазепины типа **22**, имеющие большое практическое значение, могут быть синтезированы и на основе инаминокетонов.

Известна реакция диацетилена с первичными аминами в присутствии солей меди(I), протекающая как 1,4-присоединение и приводящая к образованию пиррола или 1-алкилпирролов.³ Реакция идет при 140–160°C как без растворителя, так и в метаноле, этаноле, ДМФА. В последнем случае пирролы получают с большей степенью чистоты и с лучшими выходами. С дизамещенными симметричными 1,3-диинами аммиак и первичные алкил- и ариламины в присутствии хлорида меди(I) образуют 1,2,5-тризамещенные пирролы **23**.³



R¹ = H, Me, Et, Ph; R² = H, Me, Et, Buⁿ, Ph.

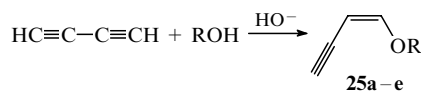
По мнению авторов работы³, роль катализатора в этой реакции заключается в образовании неполярного π-комплекса с одной из тройных связей, в котором электронная плотность равномерно распределена на обоих атомах углерода, что облегчает взаимодействие нуклеофильного азота с четвертым атомом углерода сопряженной диеновой системы. Гладкое протекание этой реакции позволило разработать на ее основе общий метод синтеза замещенных пирролов.³ Практическая значимость соединений этого класса отражена в многочисленных монографиях и обзорах.^{13–16, 21, 29, 90–94} В отсутствие катализатора реакция дифенилбутadiина с бензиламином приводит к 2,3,6-трифенилпирдину (**24**) с выходом 50–70%.⁹⁵



Эта реакция интересна тем, что без катализатора образуется только пиридин **24**, но при введении Cu₂Cl₂ она идет параллельно по двум указанным направлениям. Причину этого явления связывают⁹⁵ со способностью хлорида меди(I) к координации как по атому азота, так и по тройной связи.

IV. Реакции со спиртами

Описан синтез 1-алкоксибут-1-ен-3-инов **25** реакцией диацетилена со спиртами в присутствии катализатора,³ однако различными авторами для одних и тех же соединений получены разные константы.⁹⁶ По-видимому, это связано с неодинаковым соотношением *E*- и *Z*-изомеров в образцах, приготовленных в различных условиях, а возможно, и с наличием примесей продуктов более глубокого превращения эфиров **25**.

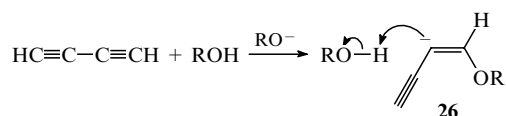


R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c), Buⁿ (d), n-C₅H₁₁ (e).

Изучено присоединение к диацетилену метанола, этанола, пропан-1-ола, бутан-1-ола, 2-метилпропан-2-ола, пентан-1-ола и гексан-1-ола в одинаковых условиях при соотношении спирт : диацетилен = 3 : 1 в присутствии каталитических количеств KOH.⁹⁶ Содержание *E*- и *Z*-изомеров устанавливали по данным спектроскопии ЯМР ¹H и ГЖХ.

Эфиры **25a,b** оказались чистыми *Z*-изомерами, их гомологи **25c,d** содержали приблизительно одинаковое количество *E*-изомера (12,8–13,3%), а соединения **25e,f** представляли собой смеси примерно равных количеств *E*- и *Z*-изомеров.⁹⁶ По-видимому, правило *транс*-нуклеофильного присоединения хорошо соблюдается только для низших спиртов. Однако если в реакционной среде присутствуют соединения, способные к комплексообразованию с диацетиленом, то правило *транс*-присоединения может не выполняться, поэтому, например, при использовании диоксана как растворителя даже в реакции диацетилена с метанолом получается до 15% *E*-изомера.⁹⁶

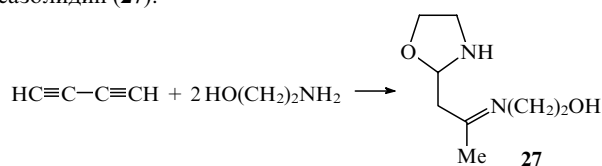
Для кинетических исследований взаимодействия диацетилена с низшими алифатическими спиртами в присутствии КОН использовали методы УФ-спектроскопии и ГЖХ.^{97,98} Реакция диацетилена с метанолом (5 молей/моль $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) в присутствии КОН (0.22 моля/моль $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) описывается уравнением псевдомономолекулярного процесса с энthalпией активации $\Delta H^\ddagger = 87.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и энтропийной активации $\Delta S^\ddagger = -19 \text{ э.е.}$ Полученные экспериментальные данные позволили предположить,⁴⁷ что стадией, определяющей скорость реакции, является присоединение алкоксид-иона к терминальному атому углерода диацетилена с последующим быстрым протонированием образующегося карбанионного интермедиата **26**. sp^2 -Гибридизация орбиталей атомов углерода при двойной связи и пространственные затруднения, создаваемые объемными алкоксидильной и этилильной группами, направляя атаку донора протона в *транс*-положение по отношению к присоединившемуся алкоксид-иону.



Методами УФ-спектроскопии и ГЖХ изучена⁹⁸ кинетика реакции диацетиленов с метанолом и этанолом в условиях, близких к производственным,³⁷ в присутствии гидроксидов калия и натрия при 50–73°C и концентрации 1,3-диина, равной 2.5–10 мас.%. Узкий температурный интервал обусловлен тем, что при более низкой температуре вследствие малой скорости основной реакции преобладает полимеризация диацетиленов. При температуре выше 73°C процесс идет глубже.⁹⁸ Поскольку скорость образования эфира **25b** прямо пропорциональна концентрации диацетиленов в растворе, процесс рекомендовано проводить при максимально дозированной концентрации $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CN}$ в реакционной массе (до 10 мас.%). Зависимость константы скорости образования эфира **25b** от концентрации КОН имеет более сложный характер. При увеличении концентрации КОН от 1 до 5% константа скорости реакции резко возрастает. В области концентраций КОН от 5 до 15 мас.% скорость реакции практически не меняется ($k_{\text{ср}} = 2.7\text{--}2.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, 60°C), а при дальнейшем повышении концентрации катализатора она резко падает.⁹⁸ Это объясняется одновременным влиянием ряда факторов. В области низких концентраций катализатора основную роль в повышении скорости реакции играет увеличение содержания алкоксид-ионов, ответственных за процесс. При содержании КОН от 5 до 15 мас.% концентрация алкоксид-ионов настолько велика, что ее изменение в указанных пределах не влияет на скорость реакции. В области концентраций КОН, превышающих 15 мас.%, резко возрастает скорость побочных процессов. На основании анализа этих данных сделано заключение, что оптимальной является концентрация КОН, равная 5 мас.%.⁹⁸

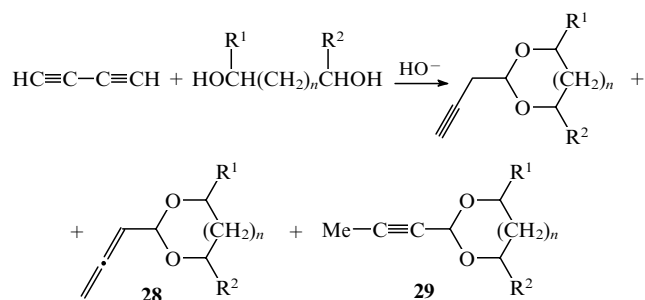
При пропускании диацетиленов через раствор моноэтанолamina в бензоле при 0°C выделен кристаллический продукт, который, по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C ,

представляет собой 2-[2-(2-гидроксиэтил)иминопропил]-оксазолидин (27).

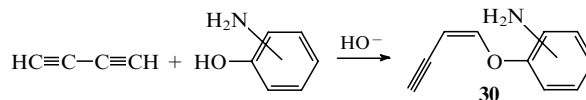


Этот аддукт диацетилена с этаноламином используется как стабилизатор биологически активных веществ в травяных кормах.⁹⁹

Изучено присоединение 1,2- и 1,3-диолов к диацетилену. Реакция протекает в присутствии каталитических количеств щелочи и приводит к смеси циклических ацеталей бут-3-иналя, бута-2,3-диенала (**28**) и бут-2-иналя (**29**), соотношение которых меняется в зависимости от условий эксперимента.¹⁰⁰


$$n = 0: R^1 = R^2 = H; n = 1: R^1 = R^2 = H, Me, R^1 = Me, R^2 = H.$$

Бифункциональные производные ароматического ряда, такие как *o*-, *m*- и *n*-аминофенолы, в присутствии щелочи присоединяются к диацетилену гидроксильной группой, как обычные спирты, образуя 1-арилоксибут-1-ен-3-ины (**30**).¹⁰¹

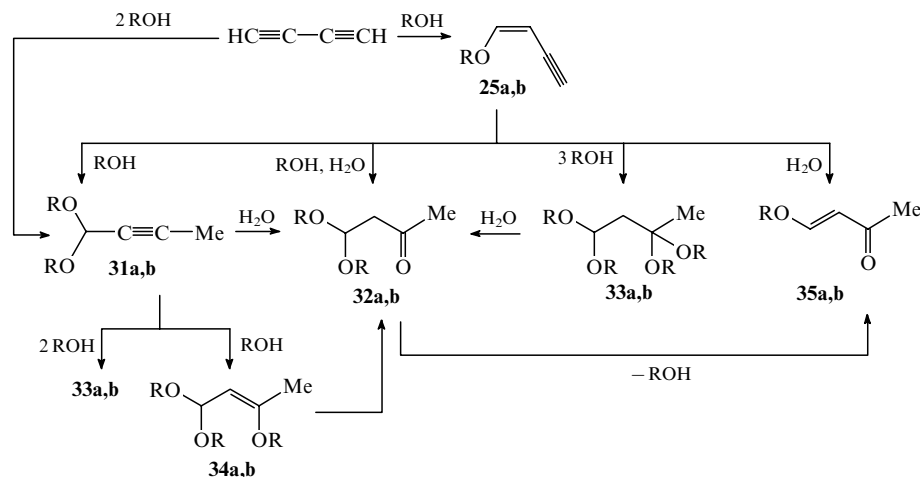


Спирты (гликоли, аминокспирты) и фенолы присоединяются к диацетилену в значительно более мягких условиях, чем к ацетилену и винацетилену.^{37, 98} Если винилирование низших спиртов ацетиленом требует применения суперосновных сред^{19, 20, 23, 28, 102} или нагревания до 120–140°C, а присоединение их к винацетилену происходит при температуре около 100°C, то оптимальная температура реакции диацетилена с метанолом в присутствии КОН (5 мас.%) составляет всего 72–73°C.^{37, 98} Это обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку большая разница в скоростях реакции метилацетилена, винацетилена и диацетилена с низшими алифатическими спиртами позволяет селективно проводить хемосорбцию последнего из газовых потоков ацетиленовых производств,^{36, 37} содержащих смесь указанных углеводородов. Кроме того, только удаление диацетилена из производственных газов дает возможность реализовать разработки по промышленному синтезу метилизопропенилового эфира, ацетона и ацетилацетона на основе сопутствующей метилацетилен-алленовой фракции.¹

Описаны многочисленные превращения эфира **25a** в условиях щелочного и кислотного катализа (схема 3).¹⁰³ Так, присоединение к нему второй молекулы метанола в присутствии щелочи приводит к образованию 1,1-диметоксибут-2-ина (**31a**). Его аналог — 1-метокси-1-фенэтоксибут-2-ин — используется в парфюмерии.¹⁰⁴

В условиях кислотно-ртутного катализа (H_2SO_4 , HgSO_4) в кипящем водном метаноле гидратируется тройная связь ацеталя **31a** (см. схему 3) и образуется 1,1-диметоксибутан-3-он (**32a**) (выход 80%). В результате присоединения спирта и

Схема 3



R = Me (a), Et (b).

воды к эфиру **25a** в присутствии кислотного катализатора также получается ацеталь **32a** с выходом 85%.

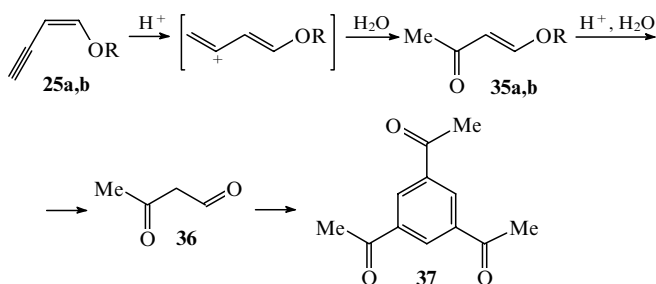
В этих же условиях, но при использовании сухого метанола (3 экв.), образуется 1,1,3,3-тетраметоксибутан (**33a**) наряду с небольшим количеством 1,1,3-триметоксибут-2-ена (**34a**). Эта смесь при мягком гидролизе при комнатной температуре превращается в ацеталь **32a**, а при полном гидролизе дает 1,3,5-триацетилбензол, что наблюдал впервые Кляйзен.¹⁰⁵

Таким образом, наиболее удобными стабильными продуктами, получаемыми из диацетиленов, являются ацетали **32a,b**.¹⁰⁶

При термическом или каталитическом отщеплении метанола от ацетала **32a** образуется 4-метоксибут-3-ен-2-он (**35a**),¹⁰⁶ а в присутствии каталитических количеств кислот и щелочей — смесь соединений **32a** и **35a** (7:3). В случае гомолога **32b** (R = Et) образцы при выдерживании в условиях, близких к производственным, давали равновесную смесь **32b** и **35b** в соотношении 7.5:2.5.⁹⁸

Строение кетона **35a** подробно изучено методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии.¹⁰⁷ На основании анализа термодинамических данных и спектров ЯМР ¹H показано,¹⁰⁸ что он находится в *E*-конфигурации.

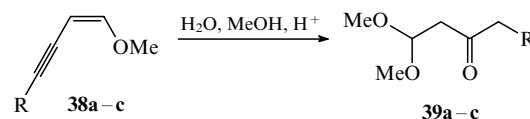
При изучении кинетики кислотнокатализируемого гидролиза эфиров **25a,b** полярографическим методом^{109,110} были получены доказательства быстрой начальной гидратации тройной связи с последующим медленным протонированием образующихся кетонов **35a,b**, которые расщепляются до 3-оксобутанала (**36**), самопроизвольно циклизующегося в 1,3,5-триацетилбензол (**37**). Описываемая реакция в воде протекает на порядок быстрее, чем в 25%-ном водном ДМФА.



R = Me (a), Et (b).

В пользу первичной гидратации эфиров **25a,b** свидетельствуют также результаты изучения кинетики образования 1,1-диалкоксибутан-3-онов методом ГЖХ.^{111–113}

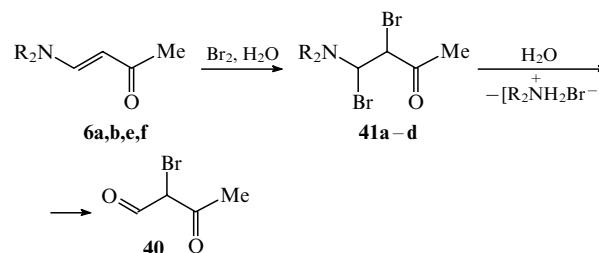
Взаимодействием 1-метоксипент-1-ен-3-ина (**38a**), 1-метоксигекс-1-ен-3-ина (**38b**) и 1-метоксигепт-1-ен-3-ина (**38c**) с метанолом и водой в условиях кислотного катализа получены 1,1-диметоксиалкан-3-оны **39a–c** соответственно.¹¹⁴



R = Me (a), Et (b), Prⁿ (c).

Синтезированы производные альдегида **36**, содержащие функциональные группы в метиленовом звене. Описано получение 2-бром-3-оксобутанала (**40**) прямым бромированием ацетала **32**.¹¹⁵ Однако при повторении эксперимента и изучении строения продуктов методом ГЖХ были обнаружены три соединения, образование которых свидетельствует о том, что бромирование исходного ацетала идет по всем трем возможным направлениям.¹¹⁵

Бромзамещенный кетон **40** синтезирован с выходом ~60% бромированием енаминокетонов **6a,b** в водной среде. Реакция сопровождается гидролизом образующегося 4-диалкиламино-3,4-дибромбутан-2-она **41** с отщеплением вторичного амина и дегидрогалогенированием.¹¹⁵

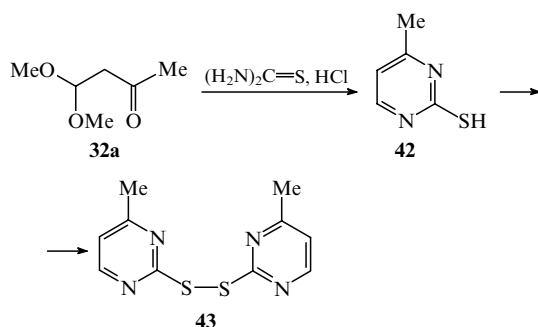


R = Me (**6a**, **41a**), Et (**6b**, **41b**); R₂N = (CH₂)₄N (**6c**, **41c**), (CH₂)₅N (**6f**, **41d**).

Химия β-функционализированных винилкетонов стала бурно развиваться после того, как присоединением ацетилхлорида к ацетилену был получен метил-β-хлорвинилкетон.¹¹⁶ Синтетические возможности β-хлорвинилкетонов описаны в ряде обзоров.^{116–118} А.Н.Несмеянов и Н.К.Кочетков назвали реакцию переноса ацетилвинильного остатка кетовинилированием.¹¹⁹ Синтетический потенциал этой реакции расширен за счет других β-замещенных винилкетонов RCOCH=CHY (Y = OR, NR₂, SR, NO₂, N₃, SO₂R),¹²⁰ активность и селективность реакционных центров C(1) и C(3) которых можно изменить под действием различных растворителей.¹²¹

В 1974 г. на НПО «Азот» (Саратов) была создана установка по синтезу ацетала **32b** на основе разбавленных диаце-

тиленсодержащих газов производства ацетилена электрокрекингом метана (см. схему 3). Попутно получали эфир **25b**.^{37, 122} Этот вариант утилизации диацетилена разработан и реализован на производствах, где в качестве селективных растворителей используют ДМФА и *N*-метилпирролидон. В 1980 г. на НПО «Азот» (Новомосковск) была запущена установка по выделению диацетилена, образующегося в качестве побочного продукта при производстве ацетилена окислительным пиролизом метана с аммиачной форабсорбцией.^{36, 43, 44, 123–127} Технологический процесс^{36, 123} включает стадию выделения диацетилена из кубового раствора узла аммиачной форабсорбции и синтез эфира **25a**. При гидратации и метоксилировании последнего в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 получают ацеталь **32a**, который далее используется для синтеза 2-меркапто-4-метилпиримидина (**42**) реакцией с тиомочевинной в присутствии HCl и бис(4-метилпиримидин-2-ил)дисульфида (**43**).^{36, 123}



Полученные тиолы пиримидинового ряда являются ускорителями вулканизации каучуков с уникальным спектром действия.^{127, 128} Введение их в резиновые смеси увеличивает на 150% стойкость композиций к подвулканизации. Дисульфид **43** — новый ускоритель, характеризующийся замедленным начальным периодом действия. Применение этих ускорителей позволяет предотвратить преждевременное возникновение поперечных связей в процессе переработки каучуков.^{128–130} На основе пиримидина **42** получены противоопухолевые¹³¹ и новые нематоциды.¹³² Пиримидин **42** используется также как добавка, усиливающая блеск, в производстве медной электролитической фольги.^{36, 133} При добавлении небольших количеств ($0.003–0.03 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) этого соединения в электролит для получения медной фольги выход фольги увеличивается на 60%, улучшаются ее физико-механические характеристики. Широко известно применение пиримидина **42** при получении фотографических материалов для термического проявления.¹³⁴

Таким образом, интерес к практическому использованию диацетилена обусловлен, с одной стороны, требованиями производства, а с другой — широкими возможностями синтезов на основе 1,3-бифункциональных соединений — ближайших производных диацетилена, с помощью которых можно подойти к самым разнообразным классам органических соединений. Ниже приведен ряд продуктов, которые можно получить на основе диацетилена:

Соединение	Цена за 1 кг, долл. США ^a
1,1-Диметоксибутан-3-он	201.75
(<i>E</i>)-4-Метоксибут-3-ен-2-он	1716
1,3,3-Триметоксибутан	1600
4-Диэтиламинобутан-2-он	1290
Тиофен	236
5-Метилизоксазол	660
3-Метилпирразол	2566
4-Метилпиримидин	5200
2-Амино-4-метилпиримидин	2117.5
2-Меркапто-4-метилпиримидин солянокислый	770

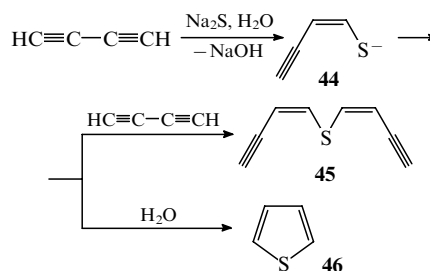
^a Данные за 1997 г.¹³⁵

V. Реакции с сероцентрированными нуклеофилами

1. Реакции с сероводородом и сульфид-ионами

Систематические исследования реакций ацетилена и его производных с сероводородом и сульфид-ионами^{12, 17, 20, 23, 26–32, 136–138} были распространены и на диацетилен.¹²

Реакция диацетилена с гидратированным сульфидом натрия протекает через образование этинилвинилтиолят-аниона (**44**) и может приводить как к ди(2-этинилвинил)-сульфиду (**45**), так и к тиофену (**46**)^{12, 136–138} — продукту циклизации аниона **44** или соответствующего тиола.



Ранее была предпринята попытка синтеза тиофена из диацетилена¹³⁹ взаимодействием гидратированного сульфида натрия с диацетиленом в водном спирте при pH 8–10, однако выход целевого продукта не превышал 20%. При проведении этой реакции в суперосновной среде ($KOH–DMSO$) удалось получить тиофен с высокими (до 94%) выходами и селективностью.^{12, 136} Сульфид **45** в этих условиях вообще не образуется. При проведении реакции в сульфоксиде щелочь можно и не добавлять, так как она образуется в ходе реакции, однако выход тиофена в этом случае не превышает 55%. Влияние условий синтеза на выход тиофена иллюстрирует табл. 2.

Следует подчеркнуть, что добавка щелочи необходима лишь для запуска синтеза, так как в дальнейшем ускорять реакцию может выделяющаяся щелочь. Заслуживает внимания высокая селективность процесса: чистота тиофена-сырца, отгоняемого из реакционной смеси без дополнительной очистки, достигает 99.9%.

Поскольку исследуемая реакция представляет собой нуклеофильное присоединение сульфид-иона к диацетилену с последующей циклизацией интермедиата,¹⁴⁰ ее скорость должна быть выше в тех растворителях, которые не снижают активности анионов за счет их сольватации. Вследствие высокой диэлектрической проницаемости апротонные диполярные растворители ($DMSO$, гексаметилфосфортриамид) усиливают электролитическую диссоциацию сульфида натрия и резко увеличивают концентрацию слабосольватированного сульфид-иона.¹⁴⁰ В качестве такого раствори-

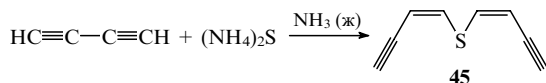
Таблица 2. Влияние условий реакции диацетилена с сульфидом натрия на выход тиофена (растворитель — $DMSO$).

$T, ^\circ C$	Время, мин	Количество реагентов, моль C_4H_2	$Na_2S \cdot 9H_2O$	Выход тиофена, %
20	90	0.054	0.108	44.1
55	75	0.038 ^a	0.083	93.9
70	90	0.120	0.061	54.9
100	75	0.072	0.14	40.0

^a В присутствии 0.08 моля KOH .

теля использовали и *N*-метилпирролидон, проводя реакцию в аналогичных условиях (55°C, эквимольное количество КОН по отношению к сульфиду натрия). При 70°C в присутствии щелочи диацетилен взаимодействует с сульфидом натрия и в водной среде, выход тиофена составляет 52.5%.¹²

Найдены условия протекания реакции диацетилена с сульфид-ионом исключительно с образованием сульфида **45** (выход до 89.5%).¹⁴⁰ Растворителем в этом случае служит жидкий аммиак, а сульфид-ионы генерируются из сульфида аммония, образующегося непосредственно в реакционной среде из аммиака и сероводорода.



Продукт **45** имеет *Z,Z*-конфигурацию, что свидетельствует о высокой *trans*-стереоселективности реакции.¹⁴⁰

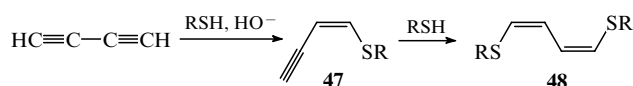
Однако среди реакций диацетилена с серосодержащими соединениями наибольший интерес с точки зрения практики, безусловно, представляет синтез тиофена. В связи с этим был отработан и внедрен процесс получения тиофена из диацетилена и сульфида натрия в водно-щелочной среде по непрерывной схеме¹² с постоянным отбором тиофена и подпиткой раствора исходными реагентами. Циркуляцию диацетилена осуществляли в течение 6 ч при 70°C, выход тиофена 99%-ной чистоты превышал 70%. Результаты хорошо воспроизводились и были стабильными. Повышение температуры приводило к резкому снижению выхода тиофена.

Следует отметить, что полимеры на основе диацетилена, неизбежно сопутствующие синтезу тиофена в такой среде, невзрывоопасны. Однако более эффективно проведение этого же синтеза в ДМСО, поскольку в данном случае получается высокочистый тиофен (99.9%) с выходом 94%.¹³⁶ Достоинствами метода являются простота технологического оформления, одностадийность, безотходность процесса, высокие выходы и чистота конечного продукта. Вероятно, для его промышленной реализации может быть использован диацетилен, содержащийся в газах ацетиленовых производств, так как активность сопутствующих метилацетилена и винилацетилена в реакции с сульфид-ионами намного ниже.¹²

2. Реакции с тиолами

Реакции присоединения тиолов к диацетилену проводили в различных условиях.³ В присутствии каталитических количеств щелочей тиолы легко присоединяются к одной из тройных связей диацетилена с образованием 1-органитиобут-1-ен-3-инов **47**.³

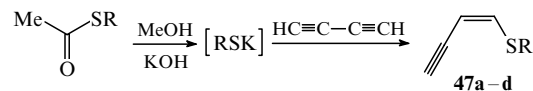
Реакция не ускоряется свободнорадикальными инициаторами и не замедляется антиоксидантами, на основании чего был сделан вывод о ее гетеролитическом механизме.³ Подобно другим ионным реакциям нуклеофильных агентов с алкинами, она протекает как *trans*-присоединение и приводит к *Z*-изомерам **47**. Однако она осложняется дальнейшим присоединением тиола к сульфиду **47** с образованием 1,4-ди(органитио)бута-1,3-диенов **48**, что значительно снижает выход первичного аддукта **47**.



R = Alk, Ar, Het.

Генерирование тиолят-аниона из солей *S*-алкилизотиония¹⁴¹ или тиацетатов¹⁴² непосредственно в реакционной среде в присутствии щелочей позволяет исключить возможность конкурирующей свободнорадикальной реакции присоединения свободного тиола и получать сульфиды **47** с высокими выходами. Взаимодействие диацетилена с

тиоацетатами осуществляют в присутствии КОН (из расчета 1.2 моля на 1 моль исходного ацетата), в качестве растворителя используют метанол. В результате с выходами до 80% получают сульфиды **47**.^{141, 142}

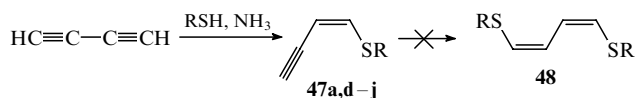


R = Et (**a**), Prⁿ (**b**), Prⁱ (**c**), Buⁿ (**d**).

В ИК-спектрах сульфидов **47a-d** имеются характерные полосы поглощения при 3290 (≡CH), 2100 (C≡C), 1560 см⁻¹ (C=C-S). В спектрах ЯМР ¹H константа спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов (*J*_{HH}) составляет 10 Гц, что типично для *cis*-расположения винильных протонов.

Применение жидкого аммиака или водно-аммиачной среды для нуклеофильного тиолирования 1,3-диенов открывает новые возможности для получения непредельных сульфидов, а также практического использования диацетилена в производственных, где в качестве селективного растворителя применяют жидкий аммиак.³⁶

Взаимодействие диацетилена с тиолами изучено¹⁴³ как в жидком аммиаке, так и в водно-аммиачной среде при концентрации аммиака 25–70% в температурном интервале –33 ÷ +20°C. Предполагалось при этом максимально использовать высокую растворяющую способность аммиака по отношению к диацетилену (обусловленную умеренной диэлектрической проницаемостью и полярностью), его сравнительно высокую основность и склонность к формированию водородных связей, а также способность к образованию аммониевых солей с тиолами, которые в растворе аммиака существуют в виде как контактных ионных пар, так и свободных ионов. Все это в совокупности повышает реакционную способность тиолят-ионов, которые к тому же слабо сольватируются молекулами аммиака. Действительно, взаимодействие диацетилена с тиолами в жидком аммиаке протекает в мягких условиях (–33°C) и завершается практически сразу же после контакта реагентов. При этом молярное соотношение диацетилен:тиол (1.0:0.5, 1:1, 1.0:1.2, 1:2) не оказывает влияния на селективность реакции — во всех случаях с выходами 84–98% выделены только сульфиды **47**, т.е. вторичная реакция, приводящая к дисульфидам **48**, исключается полностью.¹⁴³



R = Et (**a**), Buⁿ (**d**), n-C₆H₁₃ (**e**), (CH₂)₂OH (**f**), CH₂CH(OH)CH₂OH (**g**), CH₂Si(OMe)₃ (**h**), (CH₂)₂Si(OMe)₃ (**i**), CH₂Si(OEt)₃ (**j**).

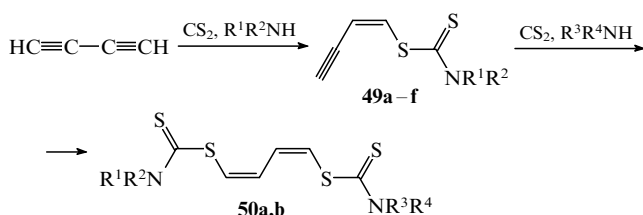
Аммиак в этой реакции активирует не только тиолят-ион, но и диацетилен за счет образования водородных связей. Наблюдаемое¹⁴³ нарушение стереоспецифичности присоединения тиолов к диацетилену в жидком аммиаке связывают с образованием диацетилен-аммиачных комплексов. Аддукты **47a,d-j** представляют собой смеси *E*- и *Z*-изомеров: для протонов *E*- и *Z*-этиленовых фрагментов в спектрах ЯМР ¹H наблюдаются типичные КССВ — 15 и 10 Гц соответственно. Доля *Z*-изомера возрастает с увеличением объема радикала R и достигает максимума (30%) для соединений **47h-j**, т.е. при наибольших разветвлениях в непосредственной близости от атома серы. Это свидетельствует о заметном вкладе пространственных эффектов в стереохимию реакции, который является, по-видимому, в основном кинетическим, так как соотношение *E*- и *Z*-изомеров не меняется после термической обработки продуктов.

Высокая реакционная способность диацетилена по отношению к тиолам в жидком аммиаке¹⁴³ в принципе позволяет количественно выделять его из газовых смесей в виде суль-

фидов 47. Мягкие условия описываемой реакции дают возможность вовлекать в нее тиолы, содержащие самые разнообразные функциональные группы.

3. Реакция с дитиокарбамат-ионами

Перспективным методом связывания диацетиленов в полезные продукты является его реакция с сероуглеродом и вторичными аминами либо непосредственное взаимодействие с дитиокарбаматом аммония в протонных или апротонных растворителях.¹⁴⁴ Реакция протекает чрезвычайно легко в отсутствие катализатора при пропускании газообразного диацетилена через смесь вторичного амина и сероуглерода в присутствии растворителя (MeOH, EtOH, Et₃N, ТГФ, ДМСО, ацетон, бензол, эфир) или через раствор дитиокарбамата при 20–50°C и приводит к *s*-*Z*-(бут-1-ен-3-инил)-*N,N*-диалкилдитиокарбаматам 49 и 1,4-бис(*N,N*-диалкилдитиокарбамоилтио)бута-1,3-диенам 50 с выходами до 94%.



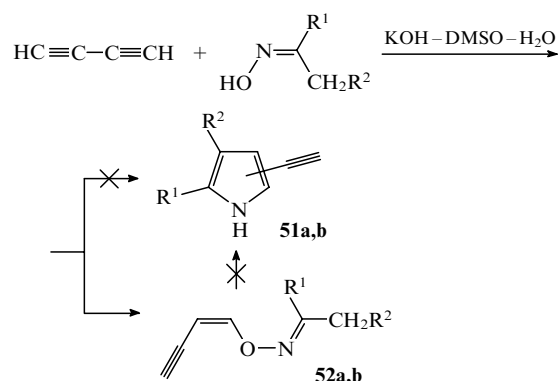
49: R¹ = R² = Et (a), Prⁿ (b); R¹–R² = (CH₂)₅ (c), (CH₂)₂O(CH₂)₂ (d); R¹ = R² = H (e), R¹ = H, R² = Me (f);
50: R¹ = R² = R³ = R⁴ = Et (a); R¹ = R² = Et, R³–R⁴ = (CH₂)₅ (b).

Мягкие условия проведения реакции обусловлены высокой нуклеофильностью дитиокарбамат-ионов. Продуктами являются *Z*-изомеры.¹⁴⁴ Однако реакция диацетилена с *N,N*-диэтилдитиокарбаматом аммония не останавливается на стадии присоединения одного моля дитиокарбаминовой кислоты и осложняется дальнейшим превращением с образованием бис(дитиокарбамата) 50. Эфиры дитиокарбаминовых кислот находят применение в качестве нематоцидов, флотореагентов,^{145, 146} в синтезе светочувствительных материалов. Сведения об использовании алкинов для синтеза таких эфиров ограничены.¹⁴⁷

VI. Реакции с кетоксимами и амидоксимами

Можно было полагать, что распространение реакции кетоксимонов с алкинами, приводящей к пирролам (реакция Трофимова),^{13, 15, 16, 22, 29, 90, 93} на диацетилен¹³ откроет путь к этинилпирролам типа 51 — перспективным мономерам и реагентам для тонкого органического синтеза. Однако из-за высокой активности тройных связей диацетилена по отношению к нуклеофильным реагентам более предпочтительным оказался маршрут, приводящий к *O*-аддуктам — *O*-(бут-1-ен-3-инил)кетоксимами 52.^{13, 148, 149}

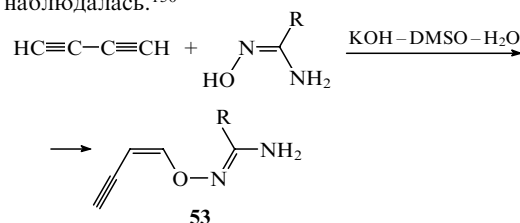
В водном ДМСО в присутствии каталитических количеств щелочи диацетилен экзотермично присоединяет кетоксимины, образуя винилкетоксимины 52.^{148, 149} Представлялось интересным выяснить, не приведет ли эта реакция в более жестких условиях, обычно используемых при синтезе пирролов из кетоксимонов и ацетилена, к циклизации винилкетоксимонов 52 посредством [3,3]-сигматропного сдвига, наблюдаемой для простых *O*-винилкетоксимонов.¹³ Однако при варьировании условий взаимодействия диацетилена с кетоксимами получались либо винилкетоксимины 52, либо черные нерастворимые полимеры — продукты более глубоких превращений как самого диацетилена, так и возникающих аддуктов.¹³ Этинилпирролы 51 в реакционных смесях обнаружены не были. Наилучшие выходы аддуктов 52 (36–41%) были получены при содержании в ДМСО ~10–30% воды и концентрации КОН 1–2% от массы



R¹ = Me, R² = H (a); R¹–R² = (CH₂)₄ (b).

реакционной смеси. Увеличению выхода аддуктов способствует снижение концентраций реагентов, так как в этих условиях подавляются полимеризационные процессы. Повышение концентрации щелочи отрицательно сказывается на результатах реакции. Бисаддукты ни в одном случае обнаружены не были. Реакция кетоксимонов с диацетиленом стереоспецифична и протекает по схеме *trans*-присоединения. По данным спектроскопии ЯМР ¹H аддукты имеют *Z*-конфигурацию (*J*_{HH} = 6.5–6.7 Гц), что соответствует нуклеофильному присоединению к тройной связи с согласованным захватом протона среды. Винилкетоксимины 52 — малоустойчивые подвижные жидкости, которые не выдерживают нагревания до 70–90°C и даже в растворе быстро и количественно превращаются в черный нерастворимый порошок. Продукты термолитического разложения содержат в основном полимеры, образовавшиеся в результате полимеризации по тройным связям (пирролы в этом случае обнаружены не были).

При взаимодействии диацетилена и амидоксимонов в присутствии КОН в водном ДМСО образуются *O*-аддукты 53. Их перегруппировка в соответствующие этинилимидазолы не наблюдалась.¹⁵⁰

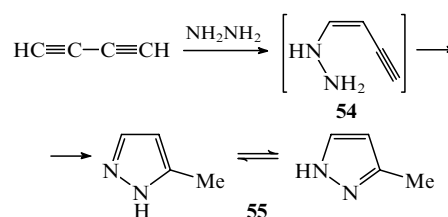


R = Me, Ph.

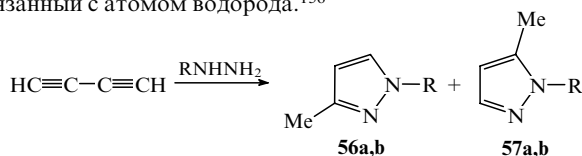
VII. Реакции с гидразинами и семикарбазидом

Для синтеза гетероциклических систем широко используются 1,3- и 1,4-дикарбонильные соединения.¹⁵¹ В роли таких C₃- и C₄-синтонов могут выступать 1,3-диины.^{12, 13, 16, 17, 38–40}

Три группы авторов одновременно опубликовали данные о получении производных пиразола присоединением гидразинов к диацетилену и его моно- и дизамещенным гомологам.^{38, 39, 49, 56, 152–155} По-видимому, гидразин реагирует с диацетиленом как первичный амин, образуя интермедиат 54, а затем в результате внутримолекулярной атаки второй аминогруппы на атом C(3) формируется пиразольный цикл 55.⁴⁸



Циклизации способствует *Z*-конфигурация аддукта. При конденсации метилдиацетилена с гидразингидратом наряду с 3(5)-этилпиразолом¹⁵⁵ образуется 3,5-диметилпиразол, что подтверждает возможность иной атаки сопряженной диинновой системы. В безводной среде реакция диацетилена с монозамещенными гидразинами приводит к 1,3-диалкилпиразолам **56**, тогда как в присутствии воды получаются 1,5-диалкилпиразолы **57**. При взаимодействии диацетилена с метилгидразином в спиртовой среде образуется смесь пиразолов **56a** и **57a** в соотношении 4:1, что отвечает преимущественной атаке гидразином на атом углерода, связанный с атомом водорода.¹⁵⁶

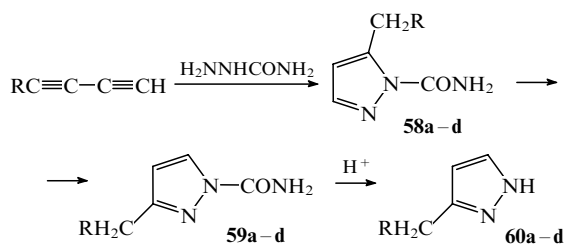


R = Me (a), Et (b).

Реакция диацетилена с гидразином сделала доступным пиразол **55**.^{152, 154, 155} Прямой синтез пиразолов, по-видимому, является одним из вариантов решения проблемы утилизации диацетилена:¹⁵⁵ в результате получаются пиразолы с разнообразными заместителями — исходные продукты для синтеза *C*- и *N*-винилпиразолов.¹⁵⁵

Получили развитие^{157–159} синтезы винилпиразолов, их гомо- и сополимеризация. Описаны синтезы биологических добавок к полимерным материалам на основе пиразолов, полученных из диацетилена.^{157, 158} Из пиразола **55** осуществлен синтез *C*-винилпиразолов.¹⁵⁹ В этой же работе отмечено использование винильных производных ряда азолов, в том числе пиразола, в самых разнообразных отраслях — в производстве пластмасс, синтетических волокон, радиотехнике и медицине.¹⁵⁹ Запатентованы созданные на основе пиразолов **55–57** новые гербициды,^{160–162} пестициды,^{163, 164} фармацевтические антидиабетические препараты,¹⁶⁵ иммуностимуляторы,¹⁶⁶ композиции, используемые в парфюмерии.¹⁶⁷ Описано получение полихелатов ряда пиразола для отверждения эпоксидных смол.¹⁵⁷ Показана возможность экстракционного выделения благородных металлов (Pd, Au, Ag) с использованием солянокислых солей пиразола **55**.^{168, 169} приготовления комплексообразующих ионитов,^{170, 171} поглочительных сорбентов для концентрирования платиновых металлов,¹⁷² катализаторов реакций нитрования¹⁷³ и диспропорционирования в синтезе моноалкил- и моноарилгалогенидов.¹⁷⁴

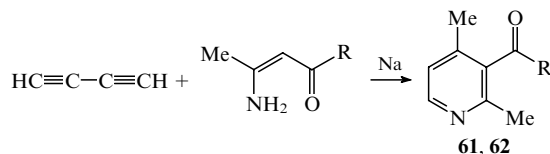
Взаимодействие диацетилена с семикарбазидом, основные свойства которого значительно ослаблены по сравнению со свойствами гидразинов, приводит к смеси амидов 3- и 5-алкилпиразолкарбоновых кислот (**58**, **59**).¹⁷⁵ Главными продуктами являются амиды **58**, которые в условиях реакции необратимо изомеризуются в аддукты **59**.¹⁷⁵ Другие 1,3-диины в этой реакции дают только амиды типа **59**.¹⁷⁵



R = H (a), Me (b), Et (c), Prⁿ (d).

Наличие пиразольного цикла было подтверждено¹⁷⁵ кислотным гидролизом аддуктов **59**, который сопровождался декарбоксилированием и образованием пиразолов **60**. Описан синтез 1-гуанил-3-метилпиразола с выходом 86% на основе пиразола **55**.¹⁷⁶ Производные пиразол-1-карбоновой кислоты являются пестицидами¹⁷⁷ и инсектицидами.¹⁷⁸

Известно получение функциональных пиридиновых циклов на основе диацетилена и соединений, содержащих атом азота с пониженной нуклеофильностью и активную СН-компоненту (например, этиловый эфир β-аминокротоновой кислоты и ацетилацетонимин).^{176–178} Продуктами реакции являются 3-ацетил-2,4-диметилпиридин (**61**) и этиловый эфир 2,4-диметилникотиновой кислоты (**62**).

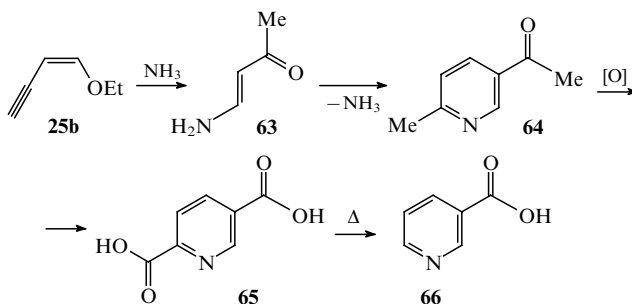


R = Me (**61**), OEt (**62**).

Поскольку нуклеофильность атома азота у исходных енаминоэфира и енаминокетона снижена, реакция с диацетиленом протекает в присутствии металлического натрия.

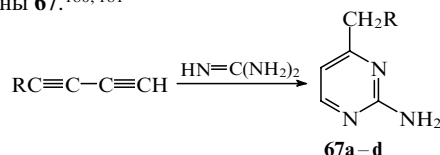
Образование одного из двух возможных изомеров в обоих случаях было доказано методами ЯМР¹H и ИК-спектроскопии, а также хроматографии. Кроме того, пиридин **62** получен независимо окислением этилового эфира 2,4-диметил-1,4-дигидроникотиновой кислоты, синтезированной из кротонового альдегида и этилового эфира β-аминокротоновой кислоты.¹⁷⁸ В ИК-спектре соединений **61, 62** имеются полосы, отвечающие валентным колебаниям пиридинового цикла (1560, 1580 см^{–1}), валентным колебаниям эфирной (1076 см^{–1}) и карбонильной (1721 см^{–1}) групп.^{176, 178} В спектре ЯМР¹H соединения **62** протонам пиридинового цикла соответствуют два дублета в области слабых полей — при δ 8.24 и 6.84 м.д. (*J* = 5.2 Гц); первый принадлежит протону при атоме C(6), наиболее дезэкранированному за счет влияния атома азота пиридинового кольца, второй — протону при атоме C(5).

Пиридины, получаемые на основе диацетилена, перспективны для синтеза никотиновой кислоты. Однако реакция, описанная выше, нетехнологична, поскольку выходы продуктов низкие. Перспективный промышленный синтез никотиновой кислоты был разработан^{37, 130} на основе 4-аминобут-3-ен-2-она (**63**), получаемого переаминированием эфира **25b**.⁵⁸ Аминобутенон **63** самопроизвольно циклизуется в 5-ацетил-2-метилпиридин (**64**),¹⁷⁹ далее окисляющийся в пиридин-2,5-дикарбоновую (изоцинхомероновую) кислоту (**65**), которая при 200°С декарбоксилируется в никотиновую кислоту (**66**).³⁷



VIII. Реакции с гуанидином

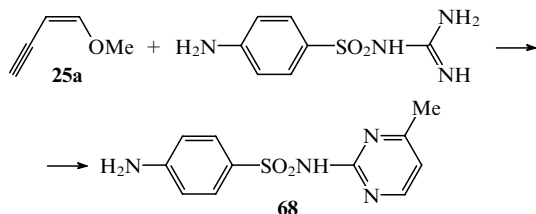
Реакцией диацетилена, а также монозамещенных 1,3-дииннов с гуанидином в присутствии эквимольных количеств металлического натрия синтезированы 4-алкил-2-аминопиримидины **67**.^{180, 181}



R = H (a), Me (b), Et (c), Prⁿ (d).

Строение продуктов циклизации доказано сопоставлением констант выделенных веществ и их пикратов с константами тех же соединений, полученных встречным синтезом.^{180, 181}

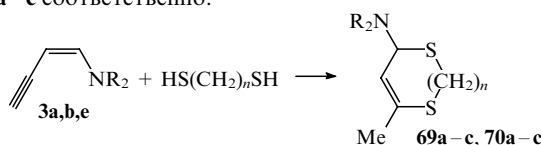
Амины пиридинового ряда широко используются в промышленном органическом синтезе, в частности, в фармацевтической промышленности.¹⁸² Некоторые из них являются полупродуктами в синтезе сульфаниламидных препаратов, например сульфомеразина — 2-(*n*-аминофенилсульфамидо)-4-метилпиридина (**68**),¹⁸² который может быть получен с высоким выходом из ацетала **32a** либо из эфира **25a**.¹³⁰



Сульфомеразин (**68**) менее токсичен и легче синтезируется (одна стадия, высокий выход), чем известный препарат сульфодимезин — 2-(*n*-аминофенилсульфамидо)-4,6-диметилпиридин, который получается на основе 2-амино-4,6-диметилпиридина в шесть стадий. Сульфомеразин выпускается фирмой «Pofa» и используется для борьбы со стрептококковой и пневмококковой инфекциями. Запатентованы полученные на основе производных пиридина **67a** ингибиторы протеинтирозинкиназ,¹⁸³ антагонисты к рецепторам витронектина,¹⁸⁴ эффективные психотропные средства,¹⁸⁵ новые фунгициды,¹⁸⁶ композиции для парфюмерии.^{187, 188}

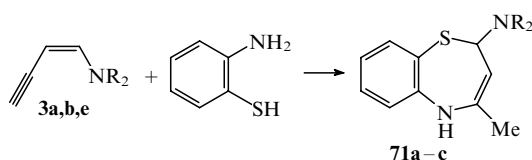
IX. 1-Диалкиламинобут-1-ен-3-ины — синтоны для получения гетероциклических соединений

Некоторые реакции циклизации осуществляются только при использовании аминов **3**. Взаимодействие последних с 1,2-этандитиолом и 1,3-пропандитиолом приводит к 7-диалкиламино-5-метил-7*H*-2,3-дигидро-1,4-дитиепинам **69a–c** и 2-диалкиламино-4-метил-2*H*-6,7-дигидро-1,5-дитиоцианам **70a–c** соответственно.^{189, 190}



R = Me (**3a**, **69a**, **70a**), Et (**3b**, **69b**, **70b**); R₂N = N(CH₂)₂O (**3e**, **69c**, **70c**); n = 2 (**69a–c**), 3 (**70a–c**).

При комнатной температуре в отсутствие катализатора осуществляется конденсация 2-аминотиофенола с аминами **3a,b,e**, при этом с выходами до 90% образуются 2-диалкиламино-4-метил-2,5-дигидро-1,5-бензотиазепины **71a–c**.^{190, 191}

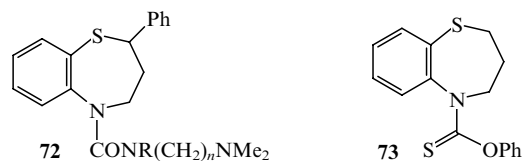


R = Me (**3a**, **71a**), Et (**3b**, **71b**); R₂N = N(CH₂)₂O (**3e**, **71c**).

Благодаря высокому выходу продуктов и из-за отсутствия методов синтеза таких соединений из самого диацетилена этот способ получения тиазепинов считается перспективным.

Производные 1,4-дитиепинов биологически активны и могут быть использованы как транквилизаторы.^{192, 193} 1,5-Бензотиазепины обладают антиаритмическим¹⁹⁴ дей-

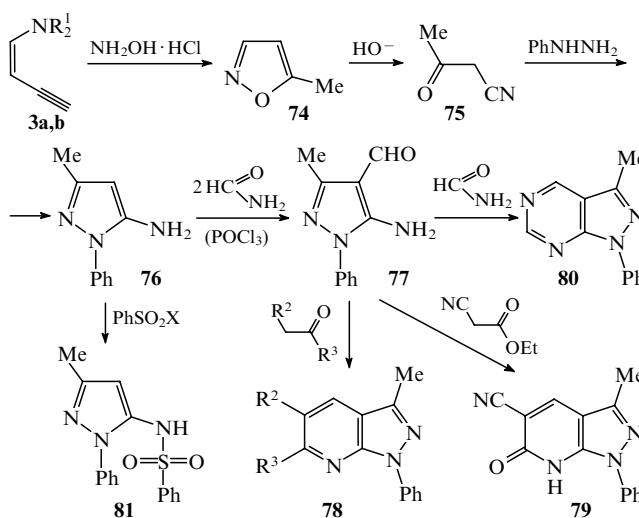
ствием и находят применение как регуляторы сердечно-сосудистой деятельности.^{195, 196} Соединения **72** являются транквилизаторами,¹⁹⁷ а 1,5-бензотиазепины **73** проявляют противогрибковую активность.¹⁹⁸



n = 2, 3.

Существенное преимущество 1-диалкиламинобут-1-ен-3-инов как синтонов по сравнению с диацетиленом и другими его производными наглядно проявляется также при синтезе изоксазолов. Получить последние реакцией диацетилена с солянокислым гидросиламином не удастся.⁴⁷ 1-Алкокси- и 1-алкилтиобутилены образуют в этой реакции смесь 3- и 5-метилизоксазолов.^{37, 38, 47} В то же время 1-диалкиламинобут-1-ен-3-ины **3** дают с гидросиламином исключительно 5-метилизоксазол (**74**) (схема 4),^{37, 47} который при действии щелочи образует цианацетон (**75**).¹⁹⁹ Цианацетон реагирует с фенилгидразином, циклизуясь в 5-амино-3-метил-1-фенилпиразол (**76**).³⁷ Последний формилируется по Вильсмейеру–Хааку с образованием 5-амино-3-метил-1-фенилпиразол-4-карбальдегида (**77**),²⁰⁰ который используется для построения конденсированных пиразолопиридинов **78**, **79** и пиразолопиридинов **80** (см. схему 4).^{201, 202}

Схема 4



R² = R³ = Me, Et.

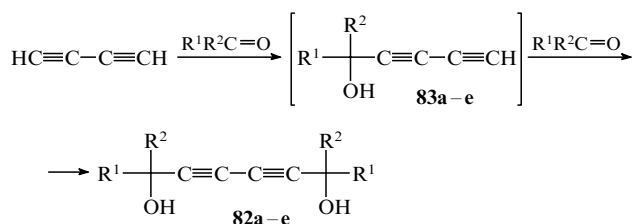
На основе изоксазола **74** могут быть получены новые сульфаниламидные препараты пролонгированного действия типа **81**.²⁰² Аминопирозол **76** используется в синтезе соединений, обладающих фармакологической активностью (антидепрессанты, антиконвульсанты, анальгетики),²⁰³ биологически активных реагентов и ряда ключевых синтонов,²⁰⁴ диазокрасителей для цветной печати на бумаге,²⁰⁵ гетероциклических анионных моноазокрасителей²⁰⁶ и композиций, используемых в цветной фотографии.^{207–209}

X. Реакции с карбонильными соединениями

К общим методам получения диацетиленовых спиртов и гликолей относятся взаимодействие натриевых производных 1,3-диенов с карбонильными соединениями в жидком аммиаке, конденсация моно- и диброммагнийпроизводных 1,3-диенов с альдегидами и кетонами в ТГФ, конденсация 1,3-диенов с карбонильными соединениями по Фаворскому в присутствии порошкообразного КОН в эфире либо ТГФ, окислительная конденсация α-ацетиленовых спиртов в при-

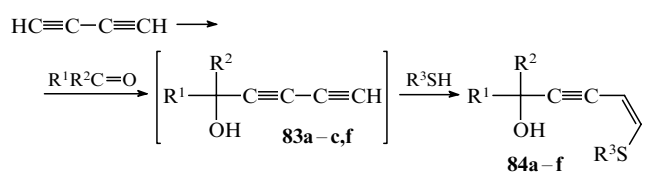
существовании солей меди, конденсация моноацетиленовых спиртов по Ходкевичу–Кадио.³

В данном обзоре подробно рассматриваются реакции диацетилена с карбонильными соединениями, приемлемые для использования технического диацетилена и приводящие к практически важным продуктам. Поскольку некоторые технологические схемы производства ацетилена включают селективную экстракцию диацетилена жидким аммиаком,³⁶ то, по-видимому, весьма перспективной будет и его экстракция с помощью аммиачной и водно-аммиачной сред. Разработан одностадийный способ получения двутретичных диацетиленовых гликолей взаимодействием диацетилена с кетонами в присутствии каталитической системы аммиак–вода–щелочь.²¹⁰ Использование небольшого избытка кетона позволяет выделять гликоли **82** с почти количественными выходами и избегать образования диацетиленовых спиртов **83**.



82, 83: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**a**); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**b**); $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ (**c**); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^n$ (**d**); $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (**e**).

Разработан простой и эффективный «one-pot» метод синтеза третичных алкилтиоениновых спиртов **84** из диацетилена, кетонов и тиолов в жидком аммиаке.^{211–214}

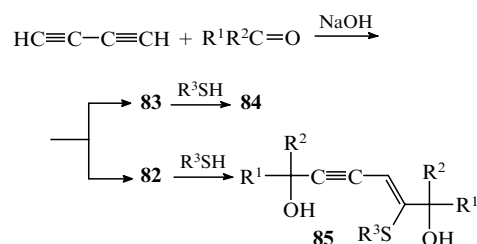


Диацетиленовые спирты 83	R^3 в тиоле R^3SH	Тиоспирт 84
83a ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$)	Et	84a
	Pr^n	84b
	Bu^n	84c
83b ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$)	Et	84d
83c ($\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$)	Et	84e
83f ($\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$)	Et	84f

Спирты **84a–f** характеризуются широким спектром биологической активности и представляют интерес в качестве мономеров и интермедиатов для тонкого органического синтеза и фармацевтической промышленности.²¹⁵

С целью разработки надежного способа синтеза алкилтиоениновых спиртов **84** и гликолей **85** была изучена конденсация диацетилена с кетонами в присутствии каталитических количеств щелочи (0.01–0.1 моля на 1 моль $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$) в жидком аммиаке с последующим присоединением тиола.²¹³ Реакцию проводят с использованием 6–10%-ного раствора диацетилена в жидком NH_3 при температуре кипения аммиака и мольном соотношении диацетилен:кетон:тиол = 1.0:0.5:1.2. Катионы щелочных металлов катализируют конденсацию диацетилена с кетонами и одновременно ускоряют реакцию диацетиленовых спиртов **82** с тиолами, приводящую с выходами 83–96% к продуктам **84**.²¹³ Избыток диацетилена по отношению к кетону направляет реакцию в сторону образования диацетиленовых спиртов. При моль-

ном соотношении диацетилен:кетон:тиол = 1.0:2.0:1.3 получают алкилтиоениновые гликоли **85** (выходы 89–95%).^{213, 216}

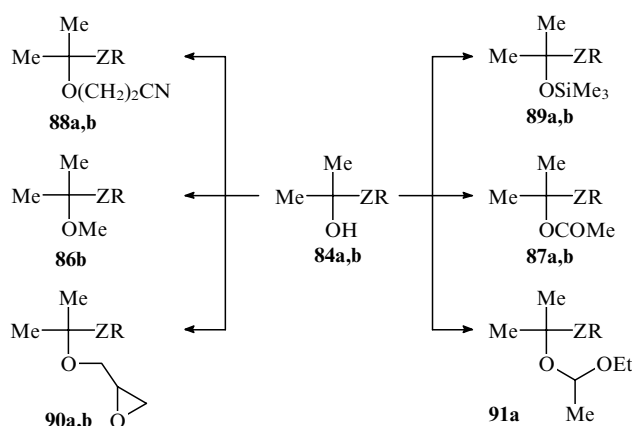


$\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$;

$\text{R}^3 = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i$.

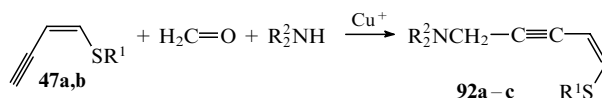
Сульфиды **84** могут быть синтезированы также конденсацией енинового сульфида **47** с ацетоном в условиях реакции Фаворского.²¹⁷ Поскольку наличие спиртовой функциональной группы часто исключает возможность селективного использования иных реакционных центров, авторы работы²¹¹ получили простые (**86b**) и сложные (**87a,b**) эфиры, β -цианоэтиловые (**88a,b**), триметилсилильные (**89a,b**), глицидиловые (**90a,b**) производные и ацетали (**91a**) на основе спиртов **84a,b** (схема 5).

Схема 5



– $\text{ZR} = -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SR}$, где $\text{R} = \text{Et}$ (**a**), Pr^n (**b**).

Описана функционализация тиозэфиров **47a–c**, которые, вопреки литературным данным,³ вступают в реакцию Манниха с вторичными аминами при нагревании в диоксане в присутствии хлорида меди(I), образуя 1-алкилтио-5-диалкиламинопент-1-ен-3-ины **92a–c**.¹⁴²

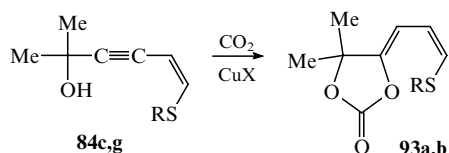


47: $\text{R}^1 = \text{Et}$ (**a**), Pr^n (**b**);

92: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ (**a**); $\text{R}^1 = \text{Pr}^n$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**b**); $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (**c**).

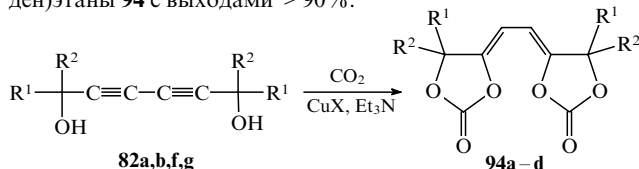
Взаимодействием 2-метил-6-фенилгекса-3,5-диин-2-ола со спиртами и кетонами²¹⁸ получены соответствующие этинилвиниловые эфиры и диоксоланы, содержащие в боковой цепи ениновый фрагмент и проявляющие фармакологическую активность.²¹⁹

Оригинальная реакция третичных алкилтиоениновых спиртов **84** с CO_2 была проведена под давлением (70–73 ати) при 70–75°C в присутствии каталитических количеств солей меди(I) и триэтиламина без растворителей.^{220, 221} Продуктами взаимодействия являются 5-(3-алкилтиопроп-2-енилиден)-4,4-диметил-1,3-диоксолан-2-оны **93a,b**.²²⁰



R = Buⁿ (**84c**, **93a**), Me (**84g**, **93b**); X = Cl, OAc.

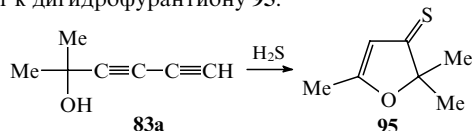
В аналогичных условиях из диацетиленовых гликолей **82** образуются устойчивые 1,2-бис(1,3-диоксолан-2-он-5-илиден)этаны **94** с выходами > 90%.²²¹



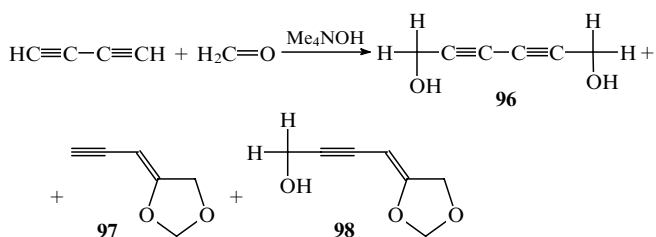
X = Cl, OAc.

R ¹	R ²	Гликоль 82	Продукт 94
Me	Me	82a	94a
Me	Et	82b	94b
Pr ⁿ	Pr ⁿ	82f	94c
(CH ₂) ₄		82g	94d

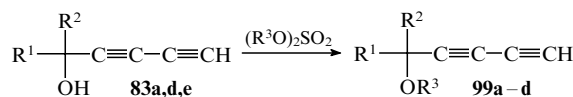
Взаимодействие третичного диацетиленового спирта **83a** или двутретичного диацетиленового гликоля **82a** с сероводородом²²² в присутствии щелочных катализаторов приводит к дигидрофурантиону **95**.



Осуществлена конденсация диацетилена с карбонильными соединениями в условиях, близких к производственным.^{223–225} 2,7-Диметил-окта-3,5-диин-2,7-диол (**82a**) получен с выходом 72% (ацетон, 25%-ный водный NH₃, 0.01–0.04 моля КОН или NaOH на 1 моль ацетона, 10-кратный избыток диацетилена).²²⁴ Уменьшение количества катализатора до 0.01 моля снижает выход гликоля до 11% и одновременно увеличивает выход 2-метилгекса-3,5-диин-2-ола (**83a**) от 9 до 61%. Повышение концентрации аммиака в реакционной смеси направляет реакцию исключительно в сторону образования гликоля **82a**, при этом его выход достигает 94%. Метилбутил- и метилгексилкетоны образуют с диацетиленом в присутствии щелочи (0.3 моля на 1 моль кетона) диацетиленовые спирты **83** с выходами ~60%.²²⁴ Показано, что ОН-форма анионита АВ-17-8П катализирует конденсацию диацетилена с карбонильными соединениями.²²⁶ Катализатором реакции диацетилена с формальдегидом оказался и тетраметиламмонийгидроксид.²²⁷ Реакция с формальдегидом протекает легко при 20–40°C, и наряду с гекса-2,4-диин-1,6-диолом (**96**) получают 1,3-диоксоланы **97**, **98** — продукты дальнейшего взаимодействия формальдегида с диолом **96** и 2,4-пентадинолом.²²⁷

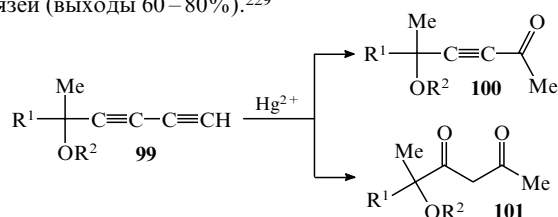


Алкилированием спиртов **83a,d,e** (диалкилсульфат, 5–15°C, 2 ч) получены простые эфиры третичных диацетиленовых спиртов **99** (выход до 80%).²²⁸



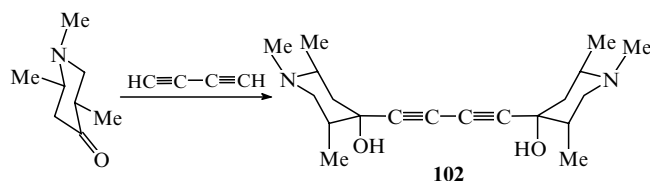
R ¹	R ²	R ³	Спирт 83	Эфир 99
Me	Me	Me	83a	99a
Me	Me	Bu ⁿ	83a	99b
Me	n-C ₆ H ₁₃	Me	83e	99c
Me	Bu ⁿ	Et	83d	99d

На основе эфиров **99** синтезированы β-дикетоны и ацетиленовые кетоны.²²⁹ В присутствии HgSO₄ при 65–70°C в течение 1 ч происходит гидратация терминальной тройной связи эфиров **99** и с выходами до 93% получают кетоны **100**.²²⁹ β-Дикетоны **101** образуются при повышении температуры до 80°C и увеличении количества сульфата ртути за 8–10 ч в результате полной гидратации обеих тройных связей (выходы 60–80%).²²⁹



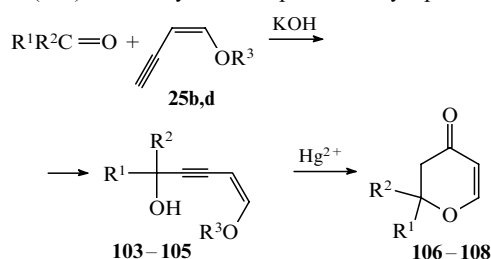
Синтезу потенциально физиологически активных соединений на основе ацетиленовых и диацетиленовых спиртов и гликолей, изучению биологической активности полученных веществ и использованию разработанных препаратов в сельском хозяйстве посвящен ряд работ.^{230–237}

Показано, что диацетилен и диины с терминальными тройными связями присоединяются по карбонильной группе 1,2,3-триметилпиперидин-4-она в условиях реакции Фаворского с образованием смеси изомерных спиртов и гликолей, в которой преобладают эимеры **102** — продукты аксиального присоединения динов к связи C=O.^{230–237}



Выявлена связь между биологической активностью и хиральностью асимметрических диацетиленовых гликолей.²³⁰ Исчерпывающе гидрохлорированная смесь изомеров гликоля **102** (акпинол) рекомендована для применения в сельском хозяйстве.^{236–240} Один из промышленных способов получения акпинола включает использование диацетилена, содержащегося в абгазах производства ацетилена. Чистота препарата зависит от состава абгаза.²³⁰

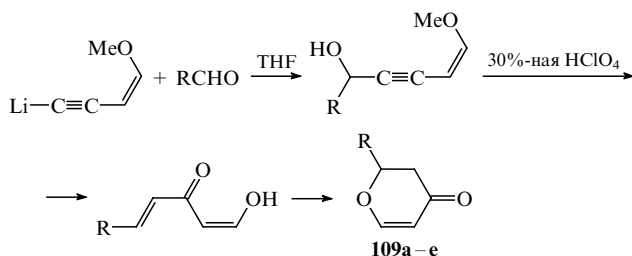
Циклогидратация алкоксивинилацетиленовых спиртов **103–105**, полученных из этоксибутенина (**25b**) и бутоксибутенина (**25d**)^{241,242} в условиях реакции Кучерова или в разба-



R¹ = R² = Me (**103**, **106**); R¹–R² = (CH₂)₅ (**104**, **107**); R¹–R² = (CH₂)₂NMe(CH₂)₂ (**105**, **108**); R³ = Et (**b**), Buⁿ (**d**).

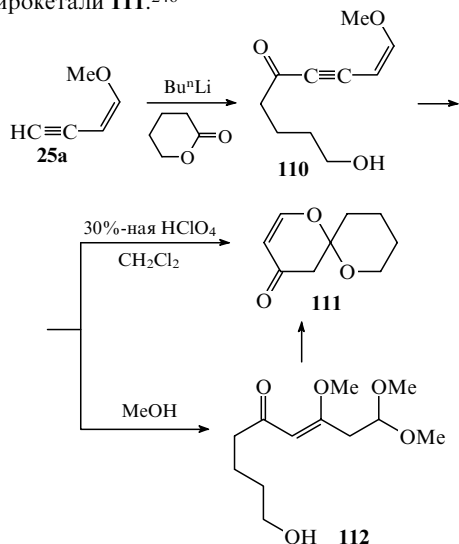
вленной H_2SO_4 при комнатной температуре, приводит к дигидропиран-4-онам **106**–**108**.^{243, 244}

Описан синтез 2-алкил-2,3-дигидро- γ -пиранов **109** из эфира **25a** и альдегидов.²⁴⁵ Конденсация литийметоксибутенина с серией альдегидов от уксусного до изовалерианового при -78°C в ТГФ приводит к вторичным спиртам, которые претерпевают гидратацию тройной связи и последующую циклогидратацию с образованием пиранов **109a–e**.²⁴⁵



$\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), Pr^n (**c**), Pr^i (**d**), $\text{iso-C}_5\text{H}_{11}$ (**e**).

Выход продуктов повышается при увеличении длины алкильного радикала. Так, пираны **109a** и **109e** образуются с выходами 40 и 80% соответственно. Взаимодействием литиевого производного эфира **25a** с лактонами синтезированы спирокетали **111**.²⁴⁶



Например, на основе δ -валеролактона в ТГФ при -78°C получен гидроксикетон **110** с выходом 98%. Конверсия последнего в спирокеталь **111** может быть осуществлена двумя способами:²⁴⁶ прямым превращением (под действием 30%-ной HClO_4 в CH_2Cl_2 , выход 58%) или через образование триметоксифуна **112** (выход 86%). Эти пираны используются как фунгициды.²⁴⁷

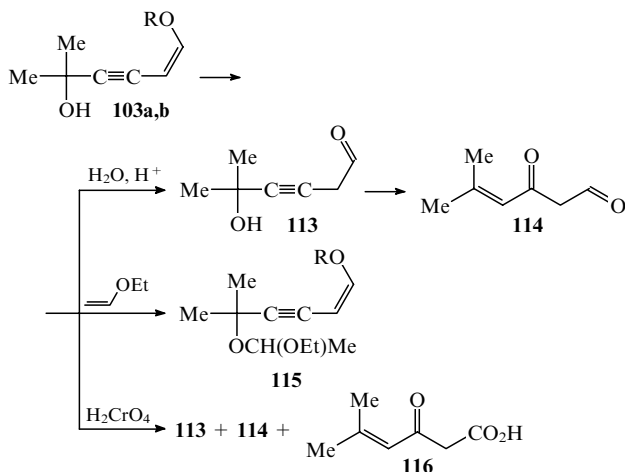
Описан²⁴⁸ общий метод синтеза функционализированных спирокеталей из лактонов, полученных на основе (*Z*)-литиевых производных эфира **25a**.

Запатентованы²⁴⁹ новые противовоспалительные препараты и фармацевтически устойчивый ингибитор LTA_4 -гидролазы на основе *E*-изомера эфира **25a**. Описываемые соединения входят в состав топливных композиций, применяемых для стабилизации сгораемой смеси.²⁵⁰

С использованием диацетиленов в реакции этинилирования были синтезированы добавки к душистым веществам, применяемым в парфюмерии, например 2,6,11-тетраметилгексадекан-6,11-диол²⁵¹ или 6,11-дигидроксикроцетан и кроцетан.²⁵² Описан²⁵³ промышленный синтез сквалана этинилированием геранилацетона комплексом диацетилен–*N*-метилпирролидон (1:1) в присутствии КОН с последующим восстановлением на никеле Ренея.

Получаемые на основе диацетиленов алкокси- и алкилтио-ениновые спирты могут быть использованы для синтеза разнообразных полифункциональных непредельных соединений.²⁵⁴

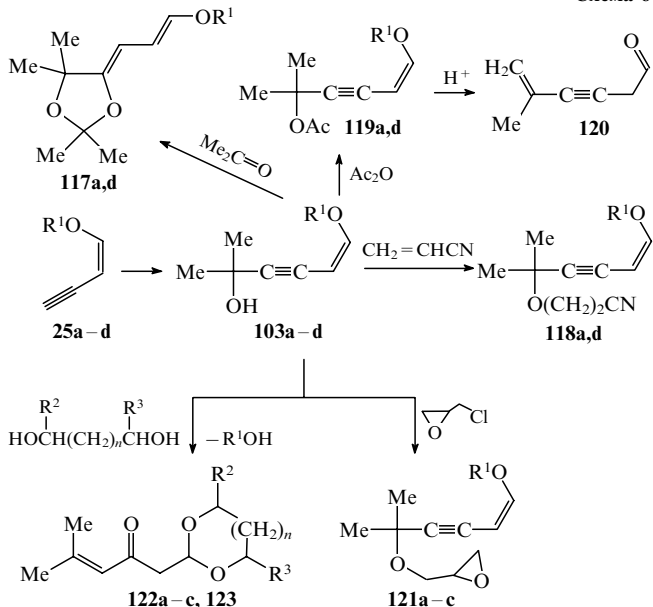
Гидролитическое расщепление виниловых эфиров **103a,b** под действием разбавленных кислот приводит к ацетиленовым гидроксиальдегидам **113**, которые легко изомеризуются в кетоальдегиды **114** с выходами до 75%.²⁵⁴ Взаимодействием виниловых эфиров **103a,b** с винилэтиловым эфиром получены ацетали **115** (выход 80%). При окислении виниловых эфиров **103a,b** хромовой кислотой в ацетоне образуются смесь альдегидов **113** и **114** с общим выходом 61% и кетокислота **116** с выходом 10%.



$\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**).

Изучено взаимодействие виниловых эфиров **103a–d** с ацетоном, акрилонитрилом, уксусным ангидридом, эпихлоргидрином и гликолями (схема 6).²⁵⁵

Схема 6



$\text{R}^1 = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**), Pr^n (**c**), Bu^n (**d**);

$\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; n = 0$ (**122**), 1 (**123**).

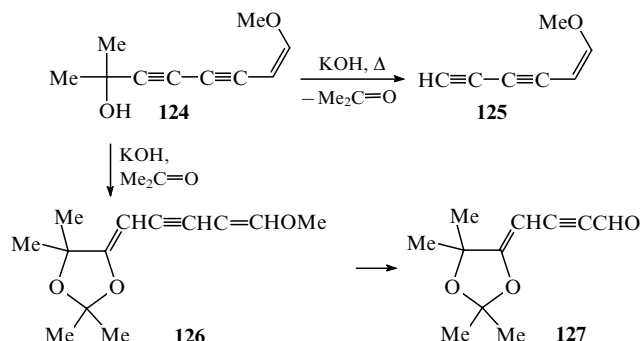
Реакция виниловых эфиров **103a,d** с ацетоном приводит к 5-(3-алкоксиаллилиден)-2,2,4,4-тетраметил-1,3-диоксоланам **117a,d**.²⁵⁵ Цианэтилирование этих эфиров акрилонитрилом протекает под действием 40%-ного водного раствора КОН или MeONa в *tert*-бутиловом спирте и завершается образованием 1-алкокси-5-метил-5-(2-цианэтокси)гекс-1-ен-3-инов **118a,d** с выходами до 50%. Ацетилирование эфиров

103a,d уксусным ангидридом в пиридине при 70–90°C приводит с выходами от 21 до 49% к 1-алкокси-5-ацетокси-5-метилгекс-1-ен-3-инам **119a,d**.²⁵⁵ При перегонке ацетаты подвергаются деацетилированию с образованием сенинового альдегида **120**.²⁵⁵ Взаимодействием эпихлоргидрина с эфирами **103a–c** в щелочной среде осуществлен синтез глицидиловых эфиров спиртов **121a–c** с выходами 60–65% (см. схему 6).²⁵⁶ Полученные соединения представляют собой перспективные эпоксисодержащие мономеры.²¹⁵

Взаимодействие дупервичных и первично-вторичных α - и β -гликолей с эфирами **103a,b,d** в присутствии катализатора Ньюленда ($\text{HgO}-\text{BF}_3$) приводит к 2-(4-метил-2-оксопент-3-енил)-1,3-диоксоланам **122a–c** с выходами до 64% (см. схему 6).²⁵⁷ По-видимому, реакция начинается с изомеризации алкоксисенинового спирта в малоустойчивый алкоксидивинилкетон, последний присоединяет молекулу гликоля с образованием несимметричного гидроксилсодержащего ацетала, который легко теряет молекулу спирта и циклизуется в 1,3-диоксоланы **122a–c** или 1,3-диоксаны **123**.²⁵⁷ Выявлена умеренно выраженная нейроактивность 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов, полученных на основе алкоксисениновых третичных спиртов.²⁵⁸

Интересно, что способность наиболее активных из изученной серии веществ наряду с общеугнетающим действием стимулировать центральные адрено- и дофаминергические системы мозга сближает их с группой антидепрессантов.²⁵⁸

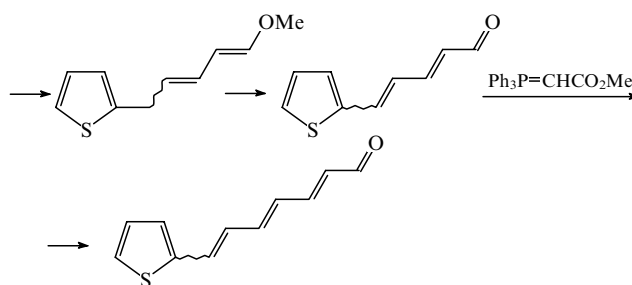
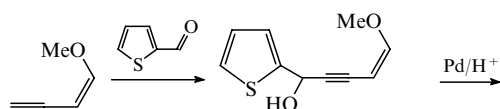
Изучен катализируемый основаниями термоллиз (обратная реакция Фаворского) 8-метоксиокт-7-ен-3,5-диин-2-ола (**124**).²⁵⁹ В органических средах он сопровождается различными сопутствующими процессами, направление которых зависит от природы растворителя.²⁵⁹ В бензоле или ТГФ термоллиз проводят при температуре кипения реакционной смеси, в результате с выходом 85% образуется 1-метоксигекс-1-ен-3,5-диин (**125**).²⁵⁹



В качестве побочного продукта из реакционной смеси был выделен 2,2,4,4-тетрамethyl-5-(5-метоксипент-4-ен-2-инилден)-1,3-диоксолан (**126**), образование которого можно объяснить взаимодействием исходного спирта с ацетоном в присутствии КОН. На воздухе продукт **126** окисляется в 2,2,4,4-тетрамethyl-5-(3-формилпропинилден)-1,3-диоксолан (**127**).²⁵⁹

Виниловые эфиры **103** взаимодействуют в кислой и щелочной средах с азотистыми основаниями (гидразин, метилгидразин, гидроксилламин) с образованием гетероциклических соединений ряда пиразола и изоксазола.²⁶⁰

Из (E)-метоксипент-4-ена и 2-тиофенкарбальдегида синтезированы некоторые природные производные тиофена (например, 7-тиенилгептатриеналь).²⁶¹



XI. Заключение

Таким образом, накопленные к настоящему времени данные указывают на возможность использования диацетилена для промышленных синтезов высокоценных продуктов, реагентов, исходных веществ для фармацевтической промышленности, материалов для новой техники.

Процессы получения ацетилена, основанные на пиролизе углеводородного сырья, еще долгое время будут оставаться крупнотоннажными источниками диацетилена, утилизация которого по-прежнему представляет вызов химикам-исследователям и здравому смыслу, ибо бессмысленно сжигать углеводородные газы. Как писал Д.И. Менделеев, «можно топить и ассигнациями».²⁶²

В настоящее время достаточно очевидно, что диацетилен может быть использован для создания рентабельных малотоннажных производств тиофена, витаминов А, РР, производных гераниола и фитола, различных пиразолов, пиримидинов и пиридинов. Особый интерес представляет изучение реакций полимеризации диацетилена. Недавно²⁶³ описан первый пример синтеза полиацетилена из диацетиленового мономера.

Диацетилен, содержащийся в производственных газах, вступает в реакции нуклеофильного присоединения избирательно. В настоящем обзоре детально проанализированы в первую очередь именно эти превращения, а они охватывают далеко не все области возможного практического применения диацетилена и его производных. В частности, на основе сополимеров диацетиленовых гликолей и их производных разрабатываются стереорегулярные мембраны, моделирующие липосомы клеток,¹⁴ термохромные полимерные слои,^{264,265} пригодные для лазерной записи изображения и наблюдения конформационных переходов в полимерах при изменении температуры.

По мере развития новых технологий значимость продуктов, получаемых из диацетилена, будет возрастать. Первым шагом в направлении промышленного использования диацетилена может стать выпуск реактивов на его основе. Это создаст базу для разработки новых методов синтеза большого числа полезных соединений из дешевого промышленного сырья с использованием реакций, рассмотренных в настоящем обзоре.²⁶⁶

Литература

- О.Н.Темкин, Г.К.Шестаков, Ю.А.Трегер. *Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология*. Химия, Москва, 1991
- R.Tedeschi. *Acetylene Based Chemicals from Coal and Other Natural Resources*. Marcel Dekker, New York, 1982
- М.Ф.Шостаковский, А.В.Богданова. *Химия диацетилена*. Наука, Москва, 1971
- F.Bohlmann, T.Burkhardt, C.Zdero. *Naturally Occurring Acetylene*. Marcel Dekker, New York; London, 1973
- В.Ф.Кучеров, М.В.Мавров, А.Р.Держинский. *Природные полиацетиленовые соединения*. Наука, Москва, 1972
- В.Н.Антонов, А.С.Лапидус. *Производство ацетилена*. Химия, Москва, 1970
- Chemistry of Acetylenes. (Ed. H.H.Viehe). Marcel Dekker, New York, 1969

8. М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимов, Б.В.Прокопьев. В кн. *Иркутский научный центр СО АН СССР*. Иркутск, 1967. С. 267
9. *The Chemistry of Functional Group. The Chemistry of the Carbon—Carbon Triple Bond*. (Ed. S.Patai). Wiley, London, 1978
10. L.Brandsma. *Preparative Acetylenic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokio, 1988
11. Б.А.Трофимов. *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты*. Наука, Москва, 1981
12. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова. *Дивинилсульфид и его производные*. Наука, Новосибирск, 1983
13. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. *N-Винилпирролы*. Наука, Новосибирск, 1984
14. Б.А.Трофимов. В кн. *Проблемы химии и металлургии центрального Казахстана*. Наука, Алма-Ата, 1985. С. 26
15. Б.А.Трофимов. В кн. *Азотсодержащие гетероциклы*. Наука, Новосибирск, 1987. С. 7
16. В.А.Трофимов. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 48*. (Ed. R.A.Jones). Wiley, New York, 1992. P. 131
17. В.А.Трофимов, В.А.Шайнман. In *The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups. Supplement S: The Chemistry of Sulfur-Containing Functional Groups*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1993. P. 659
18. М.Ф.Шостаковский, Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, В.И.Лавров. *Успехи химии*, **37**, 2070 (1968)
19. Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **50**, 248 (1981)
20. Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1991 (1986)
21. Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **58**, 275 (1989)
22. Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **58**, 1703 (1989)
23. Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1368 (1995)
24. Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 291 (1989)
25. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов. *Журн. орг. химии*, **29**, 1268 (1993)
26. В.А.Трофимов. *Sulfur Rep.*, **3**, 83 (1983)
27. В.А.Трофимов, С.В.Амосова. *Sulfur Rep.*, **4**, 323 (1984)
28. В.А.Трофимов. *Z. Chem.*, **26**, 41 (1986)
29. В.А.Трофимов, А.И.Михалева. *Heterocycles*, **37**, 1193 (1994)
30. N.A.Nedolya, В.А.Трофимов. *Sulfur Rep.*, **15**, 237 (1994)
31. N.A.Nedolya, В.А.Трофимов. *Sulfur Rep.*, **15**, 339 (1994)
32. В.А.Трофимов. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.*, **95–96**, 145 (1994)
33. И.Л.Котляревский, Л.Г.Карпицкая. *Химия ацетилена*. Изд-во Томского ун-та, Томск, 1981
34. И.Н.Азербайев. *Химия производных ацетилена*. Наука, Алма-Ата, 1976
35. Д.Юсупов, К.Ахмеров. *Каталитическая гетероциклизация ацетиленовых соединений*. Фан, Ташкент, 1985
36. И.А.Маретина. *Журн. прикл. химии*, **73**, 528 (2000)
37. И.А.Маретина. *Журн. прикл. химии*, **69**, 353 (1996)
38. И.А.Маретина, А.Е.Цилько, Ю.А.Зайченко. *Успехи химии*, **50**, 1252 (1981)
39. И.А.Маретина. *Успехи химии*, **60**, 103 (1991)
40. В.Шрот. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (1985)
41. Пат. 871006 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **52**, 19982 (1958)
42. M.Schroeder. *Chem. Ing. Tech.*, **46**, 395 (1974)
43. А.с. 785292 СССР; *Бюл. изобрет.*, (45), 95 (1980)
44. А.с. 570580 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 64 (1977)
45. M.Takami, Y.Nihagava, Y.Omure. *Heterocycles*, **16**, 146 (1981)
46. A.Preiss, W.Schroth. *Z. Chem.*, **17**, 286 (1977)
47. И.А.Маретина. Дис. д-ра хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1975
48. W.Schroth, J.Peschel, A.Zschunke. *Z. Chem.*, **9**, 110 (1969)
49. W.Schroth, J.Peschel, A.Zschunke. *Z. Chem.*, **9**, 108 (1969)
50. А.Н.Волков, А.Н.Вавилова, Л.В.Соколянская, М.В.Сигалов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 687 (1982)
51. А.А.Ульянов, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **7**, 2052 (1971)
52. И.А.Маретина, Г.В.Асратян, И.Г.Остроумов. *Химия гетероцикл. соединений*, 867 (1992)
53. А.Н.Волков, Л.В.Соколянская, Р.Я.Муший. *Журн. орг. химии*, **9**, 1599 (1973)
54. W.Schroth. *Z. Chem.*, **22**, 347 (1982)
55. Б.А.Трофимов, А.Н.Вавилова. *Журн. орг. химии*, **22**, 475 (1986)
56. W.Schroth, J.Peschel, A.Zschunke. *Z. Chem.*, **9**, 143 (1969)
57. W.Schroth, A.Preiss, M.Bethin, W.-D.Bartsch. *Z. Chem.*, **17**, 216 (1977)
58. Н.К.Маркова, Ю.А.Зайченко, А.Е.Цилько, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **20**, 962 (1984)
59. И.Г.Остроумов. Дис. д-ра хим. наук. СГУ, Саратов, 1999
60. Н.А.Погорельская, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **5**, 223 (1969)
61. V.A.Engelhardt. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 107 (1956)
62. Л.Б.Кривдин, А.Г.Пройдаков, И.Г.Остроумов, И.А.Маретина, В.В.Щербаков, Г.А.Калабин. *Журн. орг. химии*, **25**, 698 (1989)
63. И.Г.Остроумов, А.Е.Цилько, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **23**, 1635 (1987)
64. И.Г.Остроумов, Е.Ю.Хакунова, А.Е.Цилько, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **26**, 2508 (1990)
65. Л.Н.Сухова, И.Г.Остроумов, И.А.Маретина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1409 (1992)
66. Л.Н.Сухова, И.Г.Остроумов, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **30**, 51 (1994)
67. Я.Ф.Фрейманис. В кн. *Химия енаминокетонатов, енаминоэфиров, енаминотионов*. Зинатне, Рига, 1974. С. 107
68. А.с. 1330133 СССР; *Бюл. изобрет.*, (30), 108 (1987)
69. И.Г.Остроумов, А.Е.Цилько, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1165 (1988)
70. WO 9828269 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 109090 (1998)
71. Пат. 19653355 Германия; *Chem. Abstr.*, **129**, 81731 (1998)
72. А.с. 910626 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 85 (1982)
73. С.Е.Толчинский, М.В.Кормер, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **23**, 2097 (1987)
74. Е.А.Соколова, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **20**, 1800 (1984)
75. А.с. 998464 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 157 (1983)
76. А.с. 1081163 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 81 (1984)
77. А.с. 1362732 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 71 (1987)
78. И.Г.Остроумов, А.Е.Цилько, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **24**, 2321 (1988)
79. WO 9827092 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 95500 (1998)
80. WO 9801429 PCT; *Chem. Abstr.*, **128**, 102090 (1998)
81. WO 9422845 PCT; *Chem. Abstr.*, **122**, 239686 (1995)
82. WO 9427983 PCT; *Chem. Abstr.*, **122**, 239689 (1995)
83. Пат. 625513 Европа; *Chem. Abstr.*, **122**, 238687 (1995)
84. Пат. 3207001 Германия; *Chem. Abstr.*, **98**, 9999 (1983)
85. WO 9424151 PCT; *Chem. Abstr.*, **122**, 239728 (1995)
86. WO 9749690 PCT; *Chem. Abstr.*, **128**, 102106 (1998)
87. WO 9748701 PCT; *Chem. Abstr.*, **128**, 102107 (1998)
88. WO 9629316 PCT; *Chem. Abstr.*, **126**, 8143 (1997)
89. V.M.Gurav, S.V.Agorkar. *J. Indian Chem., Sect. B, Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, **37B**, 161 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 95479 (1998)
90. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1980)
91. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, Л.В.Морозова. *Успехи химии*, **54**, 1034 (1985)
92. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. *Журн. орг. химии*, **32**, 1127 (1996)
93. В.А.Трофимов. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **51**, 177 (1990)
94. В.А.Трофимов. *Sulfur Rep.*, **12**, 207 (1992)
95. A.J.Chalk. *Tetrahedron Lett.*, 3487 (1972)
96. Ю.А.Зайченко, Л.Н.Решетова, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **7**, 2461 (1971)
97. А.Н.Ульянов, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **7**, 1560 (1971)
98. Л.Н.Решетова. Дис. канд. хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1974
99. А.с. 1095907 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 5 (1984)
100. А.Н.Волков, А.Н.Худякова, В.В.Кейко, Г.Н.Мазнева. *Журн. орг. химии*, **10**, 953 (1974)
101. А.Н.Волков, Л.В.Соколянская, Е.О.Цетлина, Р.Я.Муший. *Журн. орг. химии*, **9**, 64 (1973)
102. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова, А.И.Михалева, Н.К.Гусарова, Е.П.Вялых. В кн. *Фундаментальные исследования. Химические Науки*. Наука. СО АН СССР, Новосибирск, 1977. С. 174
103. W.Franke, R.Kraft, D.Tietjen, H.Weber. *Berichte*, **86**, 793 (1953)
104. Пат. 4588521 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 102359 (1986)
105. L.Claissen, N.Stylos. *Berichte*, **21**, 1144 (1888)
106. W.Franke, R.Kraft. *Angew. Chem.*, **67**, 395 (1955)

107. J.Dabrowsky, M.Tencer. *Tetrahedron*, **32**, 587 (1973)
108. E.Taskinen, H.Kalva. *Finn. Chem. Lett.*, 208 (1975)
109. А.Н.Худякова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. В кн. *Реакционная способность органических соединений. Т. 10*. Тартуский гос. ун-т, Тарту, 1973. С. 987
110. А.Н.Худякова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **12**, 1384 (1976)
111. А.Е.Цилько, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **10**, 929 (1974)
112. А.Е.Цилько, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **10**, 447 (1974)
113. А.Е.Цилько, Л.Н.Решетова, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **9**, 655 (1973)
114. А.Н.Беляева, И.А.Маретина, Е.А.Лисицын. *Журн. орг. химии*, **6**, 1532 (1970)
115. Ю.А.Зайченко, М.В.Кормер, А.И.Вильдавская, К.Б.Ралль, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **19**, 923 (1983)
116. W.Franke, J.Kuther. *Fette – Seifen – Anstrichmittel*, **82**, 82 (1980)
117. W.Franke. *Fette – Seifen – Anstrichmittel*, **82**, 370 (1980)
118. R.Gripp. In *Methoden der Organischen Chemie. (Houben Weyl). Vol. VII/2e*. Georg Time Verlag, Stuttgart, 1977. P. 2481
119. М.И.Рыбинская, А.Н.Несмеянов, Н.К.Кочетков. *Успехи химии*, **38**, 961 (1969)
120. H.Kaufmann, W.Stamm. *Fette – Seifen – Anstrichmittel*, **59**, 946 (1977)
121. S.Hünig, G.Wehner. *Chem. Ber.*, **113**, 302 (1980)
122. Н.В.Корольков, Л.Н.Решетова, А.Е.Цилько, А.Н.Беляева, И.А.Маретина, А.А.Петров. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии ацетилену*. Мецниереба, Тбилиси, 1975. С. 477
123. В.Н.Степанова. Дис. канд. хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1980
124. В.Н.Степанова, Г.К.Бабалов, А.А.Зуев, Г.И.Кудиров, Л.П.Ромашкина, А.А.Петров, А.Е.Цилько. *Хим. пром-сть*, (3) 145 (1984)
125. В.М.Антоненков, В.Н.Степанова. *Азот. пром-сть*, (2), 10 (1977)
126. В.Н.Степанова, А.Е.Цилько, И.А.Маретина, С.А.Григорьева. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1801 (1984)
127. В.Н.Степанова, А.Е.Цилько, И.А.Маретина. *Азот. пром-сть*, (2), 63 (1977)
128. Е.Н.Поливода, В.М.Харчевников, А.Е.Цилько. *Каучук и резина*, (10), 31 (1986)
129. А.с. 768788 СССР; *Бюл. изобрет.*, (37), 87 (1980)
130. И.А.Маретина. В кн. *Исследования в области химии и технологии переработки горючих ископаемых*. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1979. С. 40
131. Пат. 06306044 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 291217 (1995)
132. Пат. 2281295 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **122**, 265397 (1995)
133. WO 9828300 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 95506 (1998)
134. Пат. 5915013 Япония; *РЖХим.*, 24 Н 257П (1984)
135. *Catalog Hedbook of Fine Chemicals (Aldrich) Aldrich Chemical Company*, Milwaukee, WI, 1997. P. 84; 928; 942; 1025; 1071; 1280; 1478; 3097
136. Пат. 2818580 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **92**, 94228 (1980)
137. М.Г.Воронков, Б.А.Трофимов, В.В.Крючков, Ю.М.Скворцов, С.В.Амосова, А.Н.Волков, А.Г.Малькина, Р.Я.Мушый. *Химия гетероцикл. соединений*, 1694 (1981)
138. В.В.Крючков. Дис. канд. хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1976
139. K.E.Schulte, J.Reisch, L.Hörner. *Chem. Ber.*, **95**, 1943 (1962)
140. А.Н.Волков, Р.Н.Кудякова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **15**, 1554 (1979)
141. А.с. 417418 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 68 (1974)
142. Р.Н.Кудякова, А.Н.Волков. *Журн. орг. химии*, **13**, 934 (1977)
143. А.Н.Волков, К.А.Волкова, Е.П.Леванова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 831 (1981)
144. Л.В.Соколянская, А.Н.Вавилова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **17**, 2269 (1981)
145. Н.Н.Мельников. *Химия пестицидов*. Химия, Москва, 1968
146. Пат. 3787471 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 82142 (1974)
147. А.с. 556137 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 66 (1977)
148. Л.В.Соколянская, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **12**, 905 (1976)
149. Б.А.Трофимов, Л.В.Соколянская, А.Н.Волков, А.И.Михалева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2803 (1980)
150. А.Н.Волков, Л.В.Соколянская, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1430 (1976)
151. A.Quilico. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 17*. (Eds A.Weisberger, E.Teilor). Interscience, New York, 1962. P. 7
152. А.с. 237905 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 28 (1969)
153. W.W.Paudler, A.G.Zeiler. *J. Org. Chem.*, **34**, 999 (1969)
154. Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацюян. *Арм. хим. журн.*, **23**, 610 (1970)
155. Э.Г.Дарбинян. Дис. д-ра хим. наук. ИОРХ Арм. АН, Ереван, 1981
156. А.Н.Беляева, И.А.Маретина. *Журн. орг. химии*, **9**, 832 (1973)
157. А.с. 432144 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 71 (1974)
158. А.с. 241447 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 24 (1969)
159. А.с. 602512 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 86 (1978)
160. Пат. 0625177 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 83326 (1994)
161. WO 9631507 PCT; *Chem. Abstr.*, **126**, 7984 (1997)
162. WO 9829392 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 95490 (1998)
163. WO 9828279 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 95489 (1998)
164. WO 9828277 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 109087 (1998)
165. WO 9825907 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 81725 (1998)
166. Пат. 0702786 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 239697 (1995)
167. Пат. 4314317 Германия; *Chem. Abstr.*, **122**, 38518 (1995)
168. В.А.Пронин, М.В.Усольцева, З.Н.Шастина, А.Н.Волков, В.Н.Серая. *Журн. неорг. химии*, **19**, 800 (1976)
169. В.А.Пронин, М.В.Усольцева, З.Н.Шастина, А.Н.Волков, Л.В.Соколянская. *Журн. аналит. химии*, **31**, 1767 (1976)
170. WO 9511319 PCT; *Chem. Abstr.*, **123**, 14301 (1995)
171. Пат. 2011657 РФ; *Бюл. изобрет.*, (8), 69 (1994)
172. Н.И.Шербинина, Г.В.Мясоедова, С.С.Колобов, Т.В.Дружинина, А.С.Александровский, Л.А.Назарьина. *Журн. аналит. химии*, **50**, 795 (1995)
173. Пат. 4237688 Германия; *Chem. Abstr.*, **121**, 194346 (1994)
174. Пат. 610809 Европа; *Chem. Abstr.*, **121**, 256035 (1994)
175. Ю.А.Зайченко, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **8**, 2605 (1972)
176. Ю.А.Зайченко, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **8**, 1328 (1972)
177. Ю.А.Зайченко, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **11**, 708 (1975)
178. Ю.А.Зайченко. Дис. канд. хим. наук. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1975
179. А.с. 1122652 СССР; *Бюл. изобрет.*, (41), 86 (1984)
180. М.А.Кириллова, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **6**, 1347 (1970)
181. М.А.Кириллова, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **7**, 14 (1971)
182. М.Д.Машковский. В кн. *Лекарственные средства*. Торсинг, Харьков, 1997. С. 361
183. WO 9828281 PCT; *Chem. Abstr.*, **129**, 95505 (1998)
184. Пат. 19653646 Германия; *Chem. Abstr.*, **129**, 95606 (1998)
185. WO 9631488 PCT; *Chem. Abstr.*, **126**, 8135 (1997)
186. WO 9749696 PCT; *Chem. Abstr.*, **128**, 102097 (1998)
187. Пат. 663204 Европа; *Chem. Abstr.*, **123**, 179083 (1995)
188. Пат. 4400757 Германия; *Chem. Abstr.*, **123**, 179084 (1995)
189. А.с. 1109401 СССР; *Бюл. изобрет.*, (31), 67 (1984)
190. Е.А.Соколова, И.А.Маретина, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **24**, 88 (1988)
191. А.с. 1130565 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47), 81 (1984)
192. Пат. 2707072 Германия; *Chem. Abstr.*, **87**, 184560 (1977)
193. Пат. 4109006 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 87477 (1979)
194. L.H.Werner, S.Ricca, A.Rossi, G.deStevens. *J. Med. Chem.*, **10**, 575 (1967)
195. W.Ried, R.Teubner. *Liebigs Ann. Chem.*, 741 (1978)
196. T.Nagao, M.Sato, H.Nakajima, A.Kiyomoto. *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 92 (1973)
197. Пат. 3748321 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 92303 (1973)
198. Пат. 3911126 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 155700 (1976)
199. B.Gonzalez, A.Gonzalez, F.Pulido. *Synth. Commun.*, **25**, 1005 (1995)
200. A.Simay, K.Takacs, K.Horvath, P.Dvortsak. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **105**, 127 (1980)
201. J.Häufel, E.Breitmaier. *Angew. Chem.*, **86**, 671 (1974)
202. M.Elnagdy. *Heterocycles*, **20**, 2437 (1984)
203. Пат. 190457 Европа; *Chem. Abstr.*, **105**, 226578 (1986)
204. G.Diadone, M.Bajarch, D.Rafa. *Synth. Commun.*, **25**, 1441 (1995)
205. Пат. 591103 Европа; *Chem. Abstr.*, **121**, 233064 (1994)
206. Пат. 3524295 Германия; *Chem. Abstr.*, **105**, 228491 (1986)

207. Пат. 4562248 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 80662 (1986)
208. Пат. 05289232 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 95825 (1994)
209. Пат. 234014 ГДР; *Chem. Abstr.*, **105**, 226652 (1986)
210. Е.Б.Олейникова, А.Н.Волков, Ю.М.Скворцов. *Журн. прикл. химии*, **50**, 225 (1977)
211. К.А.Волкова, Е.П.Леванова, А.Н.Никольская, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **16**, 1382 (1980)
212. А.с. 771090 СССР; *Бюл. изобрет.*, (38), 135 (1980)
213. К.А.Волкова, Е.П.Леванова, А.Н.Волков, А.Н.Никольская, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. химии*, **53**, 1683 (1980)
214. А.Н.Волков, К.А.Волкова, А.Н.Никольская, Е.П.Леванова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **17**, 83 (1981)
215. Т.Т.Манакоева, А.Н.Волков, Т.А.Усманова, Л.В.Морозова, Ю.М.Скворцов, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. химии*, **50**, 2547 (1977)
216. А.с. 791741 СССР; *Бюл. изобрет.*, (48), 94 (1980)
217. А.Н.Никольская, Е.П.Леванова, А.Н.Волков, Р.Н.Кудякова, К.А.Волкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1403 (1977)
218. А.Н.Волков, И.И.Данда, Ю.М.Скворцов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 173 (1975)
219. WO 9630359 PCT; *Chem. Abstr.*, **125**, 328723 (1996)
220. Б.А.Трофимов, К.А.Волкова, Е.П.Леванова, А.Н.Волков, А.Н.Никольская. *Журн. орг. химии*, **15**, 1319 (1979)
221. К.А.Волкова, А.Н.Никольская, Е.П.Леванова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1617 (1979)
222. А.Н.Волков, Ю.М.Скворцов, Ю.В.Кинд, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **10**, 174 (1974)
223. С.И.Шергина, А.С.Занина, И.Е.Соколов, И.Л.Котляревский. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии ацетилена*. Мецниереба, Тбилиси, 1975. С. 545
224. С.И.Шергина, А.С.Занина, И.Е.Соколов, И.Л.Котляревский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1447 (1977)
225. Пат. 7746009 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 101930 (1977)
226. А.С.Занина, И.Л.Котляревский, С.И.Шергина, И.Е.Соколов, Л.И.Шишкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 690 (1972)
227. С.И.Шергина, А.С.Занина, И.Е.Соколов, И.Л.Котляревский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1876 (1973)
228. А.С.Занина, И.Л.Котляревский, С.И.Шергина, И.Е.Соколов, А.А.Кирчанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1636 (1977)
229. А.С.Занина, С.И.Шергина, Г.Н.Хабибулина, И.Е.Соколов, А.А.Кирчанов, Р.Н.Мясоедова, И.Л.Котляревский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2781 (1977)
230. К.Б.Ержанов. Дис. д-ра хим. наук. Ин-т хим. наук АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1991
231. И.Н.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков, А.Н.Насонова. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (6), 40 (1971)
232. А.с. 602881 СССР; *Бюл. изобрет.*, (6), 52 (1976)
233. И.Н.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков. В кн. *Химия ацетилена и технология карбида кальция*. Наука, Алма-Ата, 1972. С. 70
234. А.с. 259074 СССР; *Бюл. изобрет.*, (2), 32 (1970)
235. А.с. 276043 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 35 (1970)
236. И.Н.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков. *Изв. АН КазССР. Сер.хим.*, 66 (1974)
237. А.А.Лекеров, К.Б.Ержанов, Л.Г.Потапов. *Химия в сельском хоз-ве*, **21**, 46 (1983)
238. А.с. 340383 СССР; *Бюл. изобрет.*, (18), 8 (1972)
239. А.с. 425607 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 13 (1974)
240. А.с. 483972 СССР; *Бюл. изобрет.*, (34), 8 (1975)
241. И.Н.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков, Р.Я.Муший. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии ацетилена*. Мецниереба, Тбилиси, 1975. С. 537
242. И.И.Азербайев, К.Б.Ержанов, Т.С.Садыков. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, 66 (1976)
243. К.Б.Ержанов, М.А.Мусин, Т.С.Садыков. В кн. *Природные и синтетические биологически активные вещества*. Наука, Алма-Ата, 1980. С. 40
244. Т.С.Садыков, К.Б.Ержанов, С.С.Колхозева. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, 68 (1988)
245. М.Т.Crimmins, D.M.Bankaitis. *Tetrahedron Lett.*, 5303 (1983)
246. М.Т.Crimmins, D.M.Bankaitis. *Tetrahedron Lett.*, 4551 (1983)
247. Пат. 80102504 Япония; *Chem. Abstr.*, **93**, 199231 (1980)
248. М.М.Crimmins, R.O'Mahony. *J. Org. Chem.*, **55**, 5894 (1990)
249. Пат. 360246 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 152228 (1990)
250. Пат. 06192665 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 208941 (1994)
251. Пат. 7783704 Япония; *Chem. Abstr.*, **87**, 200777 (1977)
252. Пат. 76125010 Япония; *Chem. Abstr.*, **86**, 190276 (1977)
253. N.Takashi, N.Yoishi, I.Kazuo, F.Yoshiji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2805 (1983)
254. А.Н.Никольская, А.В.Богданова, Т.Л.Ковтоногова, А.Н.Волков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 397 (1971)
255. А.Н.Волков, А.Н.Никольская, Е.П.Леванова, К.А.Волкова. *Журн. орг. химии*, **9**, 1594 (1973)
256. А.Н.Никольская, К.А.Волкова, Е.П.Леванова, А.Н.Волков, М.В.Сигалов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2792 (1975)
257. А.Н.Волков, Е.П.Леванова, К.А.Волкова, М.В.Сигалов, А.Н.Никольская. *Журн. орг. химии*, **11**, 516 (1975)
258. А.Н.Никольская, А.Н.Волков, Е.П.Леванова, К.А.Волкова, С.Е.Меткалова, Д.А.Саркисян, Э.Ф.Лаврецкая. *Хим.-фарм. журн.*, **12**, 61 (1978)
259. А.Н.Волков, А.Н.Никольская, Е.П.Леванова, В.А.Пестунович, Е.О.Цетлина, В.В.Кейко. *Журн. орг. химии*, **10**, 1160 (1974)
260. Е.П.Леванова, А.Н.Волков, А.Н.Никольская, К.А.Волкова, Е.О.Цетлина. *Журн. орг. химии*, **10**, 1835 (1974)
261. F.Bohlmann, C.Hühn. *Chem. Ber.*, **110**, 1183 (1977)
262. Д.И.Менделеев. В кн. *Сочинения. Т. 10*. Изд-во АН СССР, Ленинград; Москва, 1949. С. 463
263. A.Sarkar, S.Okada, H.Matsuda, H.Nakanishi. *Chem. Lett.*, 1073 (1998)
264. H.Koch, H.Ringsdorf. *Makromol. Chem.*, **182**, 255 (1981)
265. Пат. 4215208 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 74762 (1981)
266. А.А.Петров, И.А.Маретина, А.Е.Цилько, Г.В.Асратян, Р.О.Матевосян. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. совещ. по перспективам расширения ассортимента реактивов для обеспечения ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований*. Ярославль, 1987. С. 26

DIACETYLENE: INDUSTRIALLY PROMISING REACTIONS

I.A.Maretina, B.A.Trofimov

A.E.Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(395)239-6046

Industrially promising synthesis based on diacetylene, which is a side product in manufacture of acetylene by a plasmachemical process and by electrocacking and oxidative pyrolysis of methane, are reviewed. Reactions of diacetylene with mono- and dinucleophilic reagents under conditions of chemisorption of diacetylene from industrial gases yielding stable reactive compounds, valuable intermediates for organic synthesis and pharmaceutical industry, are discussed. The features of reaction of diacetylene in superbase media are considered.

Bibliography — 266 references.

Received 29th November 1999