

Ацетилен: новые возможности классических реакций

Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, факс (3952)419–346

Проанализированы последние достижения в области изучения классических реакций ацетилена, главным образом, катализируемых сильными основаниями (винилирование, алкинольный синтез, ацетилен-алленовая изомеризация), и родственных синтезов.

Библиография — 347 ссылок.

Оглавление

I. Введение	550
II. Реакции ацетилена в суперосновных средах	551
III. Химия гидроксиацетиленовых кислот и их производных	557
IV. Ацетиленовые и алленовые карбанионы	559
V. Новые реакции с участием пиррола	559
VI. Синтез фосфинов и фосфинхалькогенидов с использованием ацетиленов	561
VII. Ацетиленовые производные кремния и германия	562
VIII. Новые технологии на основе ацетилена	564
IX. Заключение	564

I. Введение

Химия ацетилена — универсального «строительного блока» органического синтеза — продолжает бурно развиваться.¹ Обладая высокой реакционной способностью, ацетилен и его производные в гораздо большей степени, чем этилен, отвечают современным тенденциям развития химической промышленности, которая все более и более ориентируется на производство наукоемких химических продуктов для передовых технологий, медицины и сельского хозяйства. Ацетилен может рассматриваться как аккумулятор энергии высокой плотности: теплота, потраченная на его образование, высвобождается в химических реакциях, облегчая тем самым их протекание и обеспечивая более короткий и менее энергоемкий путь к целевым продуктам.

Еще в недавнем прошлом ацетилен был основным химическим сырьем, практически не имевшим конкурентов. Однако сейчас он утратил свою лидирующую позицию. Вместе с тем, по мнению некоторых аналитиков, у него есть шансы вернуть ее.^{2–7} Произойдет это или нет, в полном

объеме или только частично, покажет будущее, но для этого имеются объективные предпосылки.

Ацетилен в основном получают из нефти и природного газа окислительным пиролизом в электрическом разряде, в плазме, с использованием лазерных технологий, а также с применением солнечной энергии. Кроме того, ацетилен является основным побочным продуктом производства этилена.² Однако ацетилен можно получать и из угля. Подсчеты ресурсов природных энергоносителей показывают, что запасы нефти и природного газа быстро истощаются, в то время как угля может хватить еще на сотни лет. Поэтому возврат к технологиям, основанным на использовании угля, представляется достаточно вероятным.^{2, 5, 6} Ацетилен из угля получают как традиционным карбидным методом, так и с применением современных плазменных технологий, гидрированием, газификацией или через синтез-газ. Более того, различные виды биомассы, например лигнин, разнообразные углеродсодержащие промышленные и бытовые отходы также могут быть переработаны в ацетилен быстрым пиролизом или в плазме. Последнее представляется особенно привлекательным, что связано с необходимостью решения экологических проблем.

Долгосрочные экономические прогнозы позволяют предположить, что новые, постоянно модернизируемые плазменные технологии получения ацетилена из угля обладают достаточным потенциалом, чтобы снова придать ацетилену статус основного сырья в производстве таких коммерческих продуктов, как винилхлорид, винилацетат, акрилаты, хлоропрен и хлорированные растворители.^{2, 5–7}

Для повышения эффективности поиска новых синтетических подходов в химии ацетилена все чаще привлекаются теоретические исследования, основанные на неэмпирических квантово-химических расчетах высокого уровня.^{8, 9}

Б.А.Трофимов. Академик, директор ИрИХ СО РАН.
Телефон: (3952)42–4411, e-mail: boris_trofimov@irioch.irk.ru
Область научных интересов: химия ацетилена и непредельных гетероатомных соединений.

Н.К.Гусарова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (3952)42–2436, e-mail: gusarova@irioch.irk.ru
Область научных интересов: химия ацетилена, непредельных халькогенидов, фосфинов и их производных.

Дата поступления 3 апреля 2007 г.

Среди популярных синтетических методологий, активно развивающихся в настоящее время, следует прежде всего отметить классические реакции присоединения нуклеофилов к тройной связи, ацетилен-аллен-диеновую изомеризацию и превращения ацетиленовых и алленовых карбанионов. Многочисленные примеры получения гетероциклических и карбоциклических соединений путем присоединения различных нуклеофилов к ацетиленам приведены в недавних обзорах^{10, 11}.

Продолжается поиск новых реакций образования C—C-связей с участием ацетиленовых карбанионов (ацетиленидов металлов), особенно основанных на присоединении ацетиленидов к карбонильной группе (алкинольный синтез Фаворского и его аналоги).¹² Многочисленные работы по ацетиленидам переходных металлов обобщены в обзорах^{13, 14}.

Нетрадиционные возможности для органического синтеза открывают ацетиленовые сахара, которым уже посвящены сотни работ (см., например, обзор¹⁵).

Все большие усилия направляются на поиск новых органических полупроводников и оптоэлектронных материалов на основе полимеров и олигомеров ацетилена. Большие надежды возлагаются сейчас на полиарилэтинилены — полимеры с чередующимися тройными связями и ареновыми группами^{16–19} — и оригинальные полииновые структуры, которые стало возможным получать через алкилиденкарбены и карбеноиды.^{20, 21} Интерес к полиинам^{22, 23} и арилен-этиниленовым системам²⁴ связан с возможностью их использования в качестве молекулярной проволоки, а также в связи с проблемой карбина и его аналогов как аллотропных форм углерода.

Появление новых синтетических подходов к конструированию ацетиленовых структур, основанных на применении реакций кросс-сочетания, которые катализируются комплексами переходных металлов, революционизировало сборку различных ацетиленсодержащих систем и ансамблей.^{25–27}

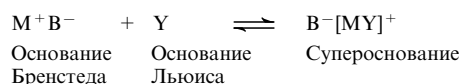
В последние десятилетия проводятся систематические исследования, направленные на дальнейшее развитие классических реакций ацетилена с использованием суперосновных катализаторов и реагентов. Настоящий обзор посвящен краткому анализу достижений в этой области. При этом в силу ограниченности его объема в рассмотрение включены, главным образом, реакции присоединения к тройной связи (винилирование), реакции присоединения ацетиленовых карбанионов к карбонильной группе (алкинольный синтез) и ацетилен-аллен-диеновая изомеризация, на которых основаны наиболее распространенные, реализуемые широко-масштабно в лабораториях и промышленности синтетические методологии химии ацетилена.

Разработка нового принципа повышения реакционной способности нуклеофильных реагентов за счет использования суперосновных каталитических сред привела не только к усовершенствованию важнейших реакций ацетилена, катализируемых основаниями, но и к открытию новых превращений с участием тройной связи и к разработке синтетических методов на их основе.^{7, 28–43}

II. Реакции ацетилена в суперосновных средах

Концепция суперосновности впервые была сформулирована Трофимовым в 1977 г.: «под суперосновной понимается среда, состоящая из сильного основания и растворителя или реагента, способного специфически связывать катион, «обнажая» сопряженный анион...».⁴⁴ Позже эта концепция систематически применялась при усовершенствовании классических реакций с участием тройной углерод-углеродной связи.^{7, 28–30, 33, 41, 43}

Очевидно, что в рамках данной концепции определение суперосновности соответствует «зеркальному отражению» суперкислотности: супероснование — комплекс сильно ионизированного основания (основания Бренстеда) с лигандом, специфически взаимодействующим с катионом этого основания (основанием Льюиса) в среде, слабо сольватирующей анионы (как правило, в среде полярного негидроксильного растворителя).^{33, 41}

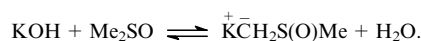


M = Li, Na, K, Rb, Cs; B — карбанион, H, OH, OR, NH₂, NR₂;

Y — эфиры (полиэфиры), амины (полиамины), NH₃, криптанды, сульфоксиды, сульфоны, амиды, фосфиноксиды и т.п.

К супероснованиям были отнесены^{33, 41} системы, имеющие функцию кислотности Гаммета (H_-) выше 18,5, т.е. системы с такой основностью, которую невозможно создать в гидроксилсодержащих растворителях (воде и спиртах) в силу ограничений, налагаемых кислотностью самой среды.

Из большого многообразия суперосновных систем для систематического применения в химии ацетилена удобной оказалась система KOH–DMSO как наиболее простая, доступная и универсальная.^{7, 28–30, 32, 33, 41–46} Верхний предел ее основности задан кислотностью ДМСО ($pK_a = 35.1$), но обычно кислотность не превышает 32 (по шкале H_-), если не принимаются специальные меры для удаления воды, выделяющейся при образовании димсилкалия.



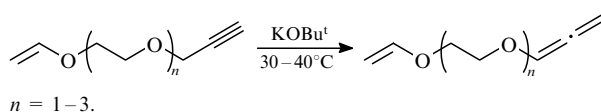
Большим преимуществом системы KOH–DMSO является ее регулируемая основность. При снижении содержания воды в ДМСО до 25% система переходит в область суперосновности ($H_- > 20$). При дальнейшем снижении концентрации воды значение H_- круто растет, приближаясь к 30–32 в области 99%-ного ДМСО.⁴¹

Другое преимущество системы KOH–DMSO — ее автостабилизированность (самонастраиваемость): основность ее поддерживается на одном уровне за счет поглощения воды (если последняя выделяется в результате реакции) твердой фазой (KOH); концентрация KOH в жидкой фазе мала (~ 0.04 моль · л^{–1} для чистого ДМСО) и по мере расходования пополняется из твердой фазы, т.е. автоматически поддерживается постоянной. Таким образом, реакции в этой системе часто приобретают черты межфазного катализа.⁴¹

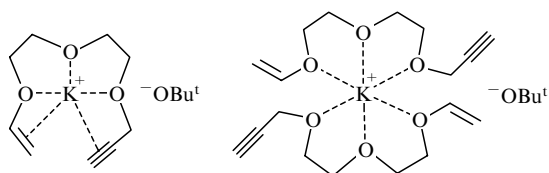
1. Усовершенствование классических реакций ацетилена

а. Ацетилен-алленовая изомеризация Фаворского

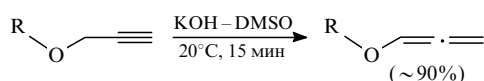
Селективная изомеризация пропаргиловых эфиров в аллениловые впервые была осуществлена при действии KOBu^t на винилпропаргиловые эфиры олигоэтиленгликолей.^{47, 48}



Суперосновность реакционной смеси достигается благодаря хелатированию катиона калия полиэфирной цепью.



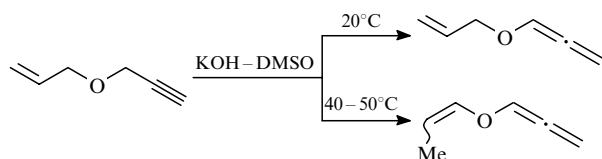
Использование для изомеризации пропаргиловых эфиров суперосновной системы KOH–DMSO привело к разработке эффективного и высокоселективного метода получения алкилаллениловых эфиров.⁴⁹



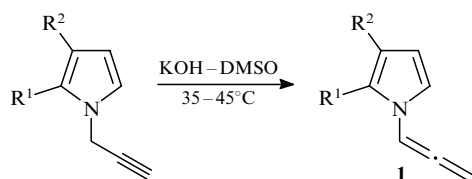
R = Me, Et, Pr, Buⁿ, Bu^t.

Благодаря этой реакции алкилаллениловые эфиры — еще сравнительно недавно малоизученный класс веществ — стали доступными соединениями.^{7, 50–52} Очевидно, что их синтетический потенциал как реакционноспособных мономеров и строительных блоков более многогранен, чем у родственных им простых виниловых эфиров, нашедших широкое практическое применение как в органическом синтезе,^{2, 28, 53–58} так и в химии полимеров.^{59–67}

Оказалось, что с помощью системы KOH–DMSO можно селективно изомеризовать пропаргильную группу аллилпропаргилового эфира в алленовую, не затрагивая аллильный фрагмент. Проводя эту реакцию при более высокой температуре, можно также осуществить сдвиг двойной связи и получить алленилпроп-1-ениловый эфир.⁴¹

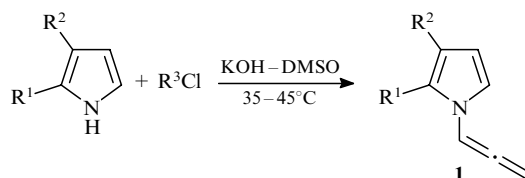


Недоступные до недавнего времени *N*-алленилпирролы **1** — перспективные мономеры⁶⁸ и строительные блоки в синтетической химии — были легко и с хорошим выходом получены изомеризацией *N*-пропаргилпирролов, катализируемой системой KOH–DMSO.⁶⁹



R ¹	R ²	Выход 1 , %	R ¹	R ²	Выход 1 , %
H	H	63	Me	Me	49
Me	H	68		(CH ₂) ₄	88
Ph	H	70			

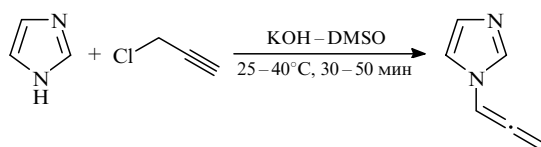
N-Алленилпирролы **1** можно получать и одnoreакторно, используя для этой цели как пропаргилхлорид⁷⁰ (что достаточно очевидно), так и гораздо более дешевые 2,3-дихлорпроп-1-ен⁷¹ и 1,2,3-трихлорпропан⁷² — побочные продукты промышленного синтеза эпихлоргидрина. При этом система KOH–DMSO выступает уже не только как катализатор, но и как реагент, а потому берется в сверхстехиометрическом количестве.



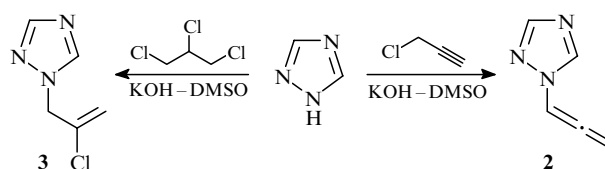
R¹ = H, Me, Ph; R² = H, Me; R¹–R² = (CH₂)₄;

R³ = CH₂C≡CH, CH₂CCl=CH₂, CH₂CHClCH₂Cl.

С помощью того же супероснования и тех же реагентов оказалось возможным одnoreакторно алленилировать и другие азолы.^{73, 74} Например, *N*-алленилимидазол был получен с выходом 75% из имидазола и пропаргилхлорида.

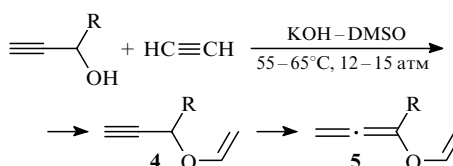


Аналогично ведет себя 1,2,4-триазол, образуя в реакции с пропаргилхлоридом *N*-алленил-1,2,4-триазол (**2**) с выходом 31%.^{73, 74} Если для алленилирования использовать трихлорпропан, то реакцию можно остановить на стадии образования *N*-хлораллильного производного **3** (выход 21%).⁷³



6. Нуклеофильное присоединение к тройной связи (винилирование)

Суперосновные катализаторы принципиально расширили возможности классической реакции винилирования Фаворского.⁷⁵ Например, винилирование ацетиленовых спиртов ацетиленом в присутствии обычных оснований (гидроксидов или алкоксидов щелочных металлов) осуществить не удастся, однако в суперосновной системе типа KOH–DMSO эта реакция протекает достаточно легко.⁴¹ Эту реакцию, как правило, трудно остановить на стадии образования винилового эфира ацетиленового спирта **4** (для этого требуются специальные меры предосторожности). Обычно одновременно протекает ацетилен-алленовая изомеризация, и конечными продуктами являются соответствующие алленилвиниловые эфиры **5** (выходы до 80%).^{76, 77}

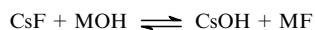


R = H, Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Bu^t.

Особенно перспективна эта реакция для превращения промышленно доступного пропаргилового спирта в винилоксиаллен.

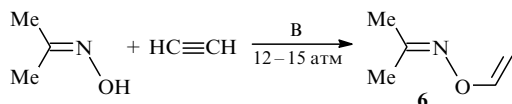
Недавно разработаны каталитические системы CsF–MOH–DMSO (M = Li, Na, K) — новое поколение супероснований. Как правило, они более активны,^{41, 78–83} чем система KOH–DMSO. Упрощенно их повышенную активность можно объяснить образованием гидроксида цезия (более основного, чем гидроксид калия) за счет смеще-

ния равновесия в сторону образования малорастворимых фторидов, особенно фторида лития.⁴¹



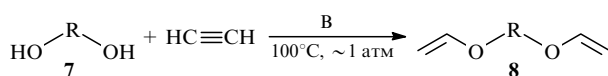
M = Li, Na, K.

Сравнение активности двух суперосновных каталитических систем — KOH–DMSO и CsF–NaOH–DMSO — на примере винилирования ацетоксима показывает, что цезиевая система значительно активнее. Так, при использовании этой системы оптимальная температура реакции ниже (на ~10°C), а выход винилового эфира ацетоксима (**6**) выше (на 20%),^{78,80} чем при использовании системы KOH–DMSO.



B	T, °C	Выход 6 , %
CsF–NaOH–DMSO	70–72	85
KOH–DMSO	78–80	65

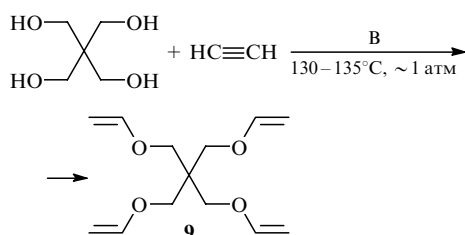
Еще более впечатляющая разница в активности этих двух суперосновных каталитических систем наблюдается при винилировании многоатомных спиртов. Так, при винилировании гликолей **7** при 100°C и атмосферном давлении в системе CsF–NaOH–DMSO выход дивиниловых эфиров **8** составляет от 45 до 90% (в зависимости от строения гликоля), тогда как в системе KOH–DMSO выход дивиниловых эфиров находится на уровне 10%.^{41,83}



R = (CH₂)₃, (CH₂)₄, MeCH(CH₂)₂, (CH₂)₇;

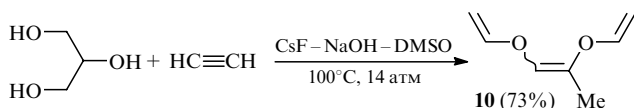
B = CsF–NaOH–DMSO, KOH–DMSO.

В реакции ацетилена с пентаэритритом, проводимой при 130–135°C и атмосферном давлении в системе CsF–NaOH–DMSO, выход тетравинилового эфира пентаэритрита (**9**) превышает 60%, а в системе KOH–DMSO — составляет 5%.⁴¹



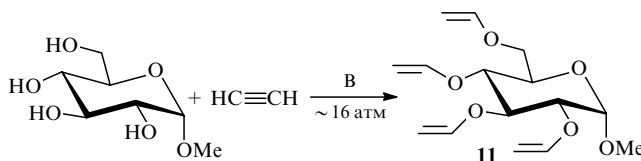
B = CsF–NaOH–DMSO, KOH–DMSO.

Продуктом реакции глицерина с ацетиленом в системе CsF–NaOH–DMSO оказался не ожидаемый тривиниловый эфир глицерина, а 1,2-бис(винилокси)проп-1-ен (**10**).⁸¹ Таким образом, данная реакция представляет собой новый тип реакции винилирования — элиминирующее винилирование.⁸⁴ При использовании вместо этого катализатора



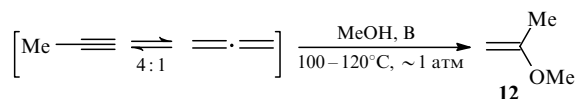
системы KOH–DMSO соединение **10** образуется лишь в следовых количествах.

Недавно с применением суперосновных катализаторов KOH–DMSO и KOH–THF был осуществлен синтез тетравинилового эфира **11** из метил-α-D-глюкозида.⁸⁵



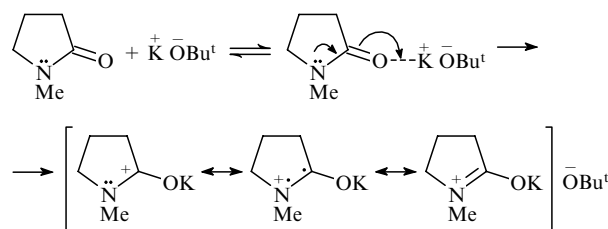
B	T, °C	t, ч	Выход 11 , %
KOH–DMSO	85–87	1	75
KOH–THF	135–140	6	52

Разработаны суперосновные каталитические системы, позволяющие проводить изопропенилирование метанола метилацетиленом (вторым по доступности ацетиленовым углеводородом) при атмосферном давлении и температуре 100–120°C.⁸⁶ Таким путем с выходом 87% был получен⁸⁶ 2-метоксипроп-1-ен (**12**) — ценный мономер и реагент, нашедший применение в промышленном синтезе душистых веществ, витаминов и каротиноидов.^{87–90} Наиболее активными в данной реакции оказались комплексы *трет*-алкоксидов калия и цезия с *N*-метилпирролидоном (NMP).

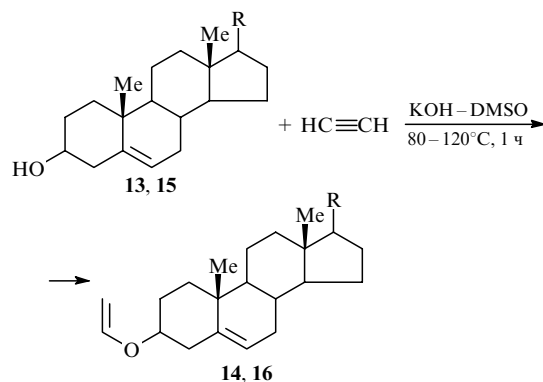


B = KOBu^t–NMP (выход соединения **12** — 87%),
CsOCMe₂Et–NMP (87%), KOH–DMSO (60%),
CsOMe–NMP (22%), CsF–NaOH–NMP (11%),
2 KOH·H₂O–NMP (6%).

Это, по-видимому, связано с образованием комплекса с переносом заряда между NMP и алкоксидами, о чем свидетельствуют полосы переноса заряда (283, 543, 580 нм; яркое пурпурное окрашивание) в УФ-спектре раствора KOBu^t в NMP, а также высокочастотный сдвиг колебаний группы C=O (1683 см^{–1} → 1693 см^{–1}, возможно, за счет вклада колебаний связи ⁺N=C) в ИК-спектре.⁴¹

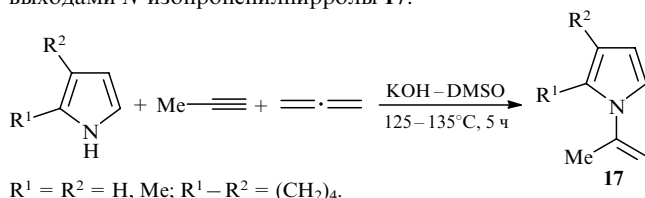


Суперосновная каталитическая система KOH–DMSO является в настоящее время наиболее универсальной для реакций винилирования.^{7,41,43} Так, с ее помощью удалось практически количественно в мягких условиях провинилировать холестерин **13** (без эимеризации и миграции двойных связей) и получить оптически активный жидкокристаллический виниловый эфир **14** — мономер и высокоактивный базовый интермедиат для синтеза новых соединений стероидного ряда.⁹¹ С помощью той же каталитической пары из прегненолона **15** и ацетилена был синтезирован виниловый эфир **16**, в котором сохранены кетогруппа и конфигурации всех асимметрических центров. Это — первый пример успешного прямого винилирования гидроксикетона.^{41,92}

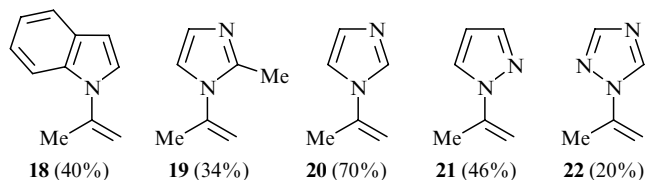


R = C₈H₁₇ (13, 14), Ac (15, 16).

С помощью системы KOH–DMSO впервые в сравнительно мягких условиях удалось провинилировать пирролы метилацетилен-алленовой смесью и получить с хорошими выходами *N*-изопропенилпирролы **17**.⁹³



Этот катализатор применим и для изопропенилирования других азолов (105–145°C, 5–15 ч): индолов, имидазолов, пиразолов, триазолов. Соответствующие *N*-изопропенильные производные **18–22** были получены с выходами 20–70% (указаны неоптимизированные выходы).⁹⁴



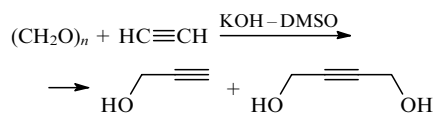
Приведенные выше (далеко не исчерпывающие) примеры иллюстрируют тот принципиальный скачок в изучении реакции винилирования ацетиленами, который произошел в последние десятилетия благодаря применению суперосновных каталитических систем.^{7, 41}

в. Алкинольный синтез Фаворского и его аналоги

Квантово-химический анализ^{95–97} показывает, что в газовой фазе или в слабо сольватирующих средах образование ацетиленид-анионов из ацетилена под действием супероснований при низких температурах является более предпочтительной реакцией, чем альтернативное нуклеофильное присоединение анионов к тройной связи. Следовательно, супероснования должны ускорять этилирование альдегидов и кетонов по Фаворскому (присоединение ацетиленид-анионов к C=O-связи).

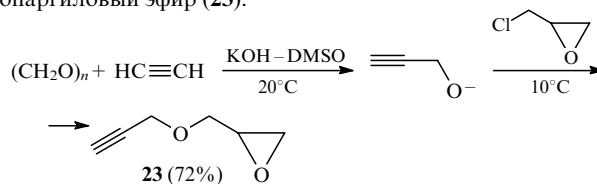
Действительно, оказалось, что в суперосновной среде KOH–DMSO ацетилен быстро и количественно реагирует с параформом при атмосферном давлении и комнатной температуре, образуя пропаргиловый спирт^{98–100} и/или бут-2-ин-1,4-диол.^{33, 41} В отличие от классической реакции винилирования формальдегида, протекающей в присутствии взрывоопасного ацетиленида меди под давлением до 70 атм и температуре 90–130°C, новый метод позволяет при необ-

ходимости сделать пропаргиловый спирт главным продуктом реакции (выход до 90%).⁹⁹

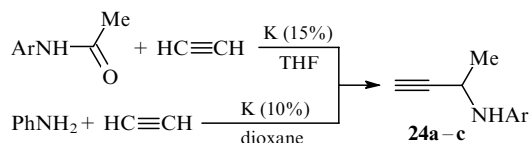


Другие альдегиды и кетоны взаимодействуют с ацетиленом в присутствии системы KOH–DMSO также намного активнее, чем в традиционных условиях, причем различные ацетиленовые спирты и гликоли можно синтезировать с высоким выходом без давления, без охлаждения и без больших объемов растворителей^{7, 33, 101} — обязательных атрибутов классического процесса этилирования.

В системе KOH–DMSO из параформа, ацетилена и эпихлоргидрина удалось однореакторно получить глицидилпропаргиловый эфир (**23**).¹⁰²

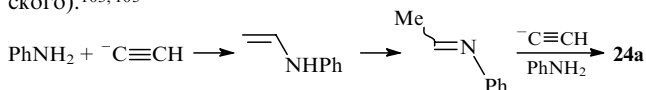


Ацетиленид-анионы, генерируемые из ацетилена в суперосновных средах, способны присоединяться к связи C=N. Так, анилиды^{103–105} и анилины¹⁰⁶ реагируют с ацетиленом в присутствии своих калиевых производных (при 160°C под давлением в ТГФ или диоксане) с образованием 3-ариламинобутинов **24а–с**.



Ar = Ph (а), 2-MeC₆H₄ (b), 4-MeC₆H₄ (с).

Доказано, что эти реакции протекают через промежуточное образование оснований Шиффа, которое присоединяет ацетиленид-анион по связи C=N (азааналог реакции Фаворского).^{103, 105}

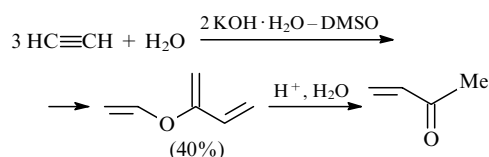


2. Новые реакции

Открыт ряд новых общих реакций ацетилена, протекающих в суперосновных средах и приводящих к перспективным мономерам и синтонам для тонкого органического синтеза.^{7, 28–36, 40–43}

а. Гидратационная тримеризация ацетилена

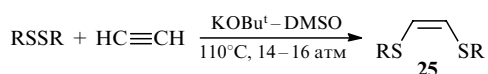
Найдено, что в присутствии комплекса 2 KOH·H₂O–DMSO (80–115°C, 10–15 атм) из трех молекул ацетилена и одной молекулы воды в одну стадию образуется 2-винилоксибута-1,3-диен, содержащий одновременно 1,3-диеновый фрагмент и винильную группу.^{107, 108}



Мягким кислотно-катализируемым гидролизом 2-винил-оксибута-1,3-диена (1%-ная HCl, 20°C) с количественным выходом был получен винилметилкетон.³³

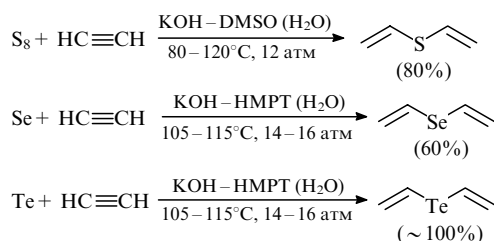
б. Прямое винилирование халькогенов и элементарного фосфора

Использование суперосновных систем позволило осуществить серию необычных реакций ацетилена, в частности прямое винилирование халькогенов и элементарного фосфора в присутствии минимально необходимых количеств донора протона (обычно воды). Начало этим исследованиям положило открытие реакции внедрения ацетилена по связи S—S диалкилдисульфидов в системе KOBu^t—DMSO. Реакция протекает стереоселективно с образованием *Z*-изомеров 1,2-бис(алкилтио)этинов **25**.^{109–111}

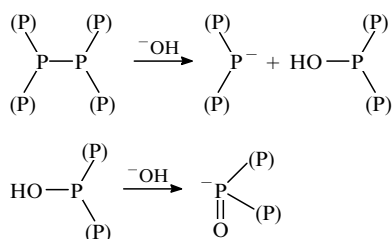


R = Me, Et, Buⁿ, Bu^t.

Позже выяснилось, что эта реакция имеет общий характер и распространяется на диалкилдиселениды¹¹² и элементарные S₈, Se и Te.^{111, 113–115} Образующийся из циклического октамера S₈ полисульфид-анион, будучи супернуклеофилом, легко перехватывается ацетиленом. В результате последующих превращений полисульфид-анион в присутствии донора протона превращается в дивинилсульфид.^{111, 113, 114} Селен и теллур винилируются соответственно до дивинилселенида и дивинилтеллурида в присутствии системы KOH—HMPT (HMPT — гексаметилфосфотриамид).^{111, 114, 115} В этой реакции супероснования выступают не только как катализаторы, но и как реагенты, принимая участие в окислительно-восстановительном диспропорционировании селена или теллура.

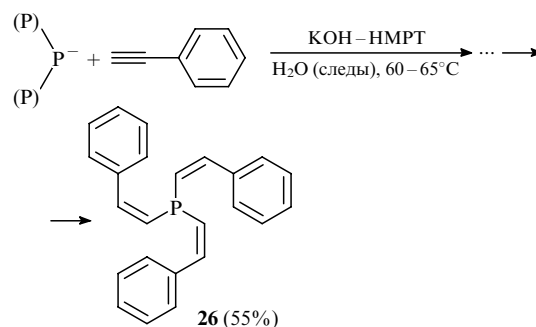


Элементарный фосфор в этих условиях ведет себя похожим образом. Под действием активированного гидроксид-иона связи P—P как белого, так и красного фосфора легко расщепляются с образованием фосфид- и фосфинит-анионов,[†] которые реагируют с подходящим электрофилом (комплементарным по симметрии и заселенности незанятых валентных молекулярных орбиталей).^{35, 116–120}



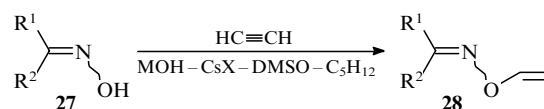
Для фосфид-анионов такими комплементарными электрофилами оказались ацетилены. Так, реакция фосфид-аниона с фенилацетиленом при 60–65°C протекает стерео-

селективно с образованием *Z,Z,Z*-изомера тристирилфосфина (**26**).^{35, 117–119}



в. Синтез *O*-винилкетоксимов

Нуклеофильное присоединение кетоксимов **27** к ацетилену в суперосновных средах с образованием *O*-винилоксимов **28** сделало последние препаративно доступными.^{42, 121–124}

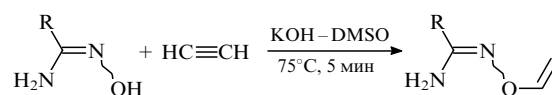


R¹, R² = Alk, Ar, Het; M = Li, Na, K; X = Cl, F.

Наибольший выход винилоксимов **28** был достигнут за счет модификации суперосновной системы MOH—DMSO добавлением инертного неполярного растворителя (пентана) и галогенидов цезия. Пентан экстрагирует образующиеся *O*-винилоксимы, препятствуя их дальнейшему превращению в пирролы, а соли цезия вследствие обменных процессов превращаются в CsOH, обеспечивая высокую основность системы.^{121–123}

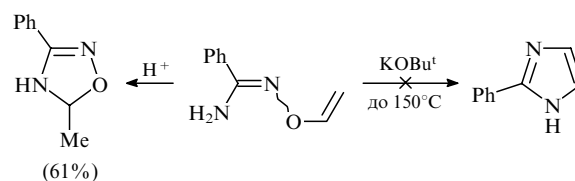
г. Синтез *O*-виниламидоксимов

Использование суперосновных катализаторов позволило впервые провинилировать амидоксимы, которые в обычных условиях склонны к таутомерным превращениям.^{125, 126}



R = Me (46%), Ph (89%).

Винилирование проходит хемоселективно по гидроксильной группе при необычно низкой для этой реакции температуре (75°C) и очень быстро, практически мгновенно (для завершения реакции требуется около 5 мин).^{125, 126} Образующиеся *O*-виниламидоксимы — новый класс перспективных мономеров и синтонов, в частности, для дизайна гетероциклов. Например, они легко циклизуются в оксадиазолины,⁴¹ хотя осуществить их перегруппировку в имидазолы (аналогично перегруппировке *O*-винилоксимов в пирролы^{42, 127}) пока не удалось.

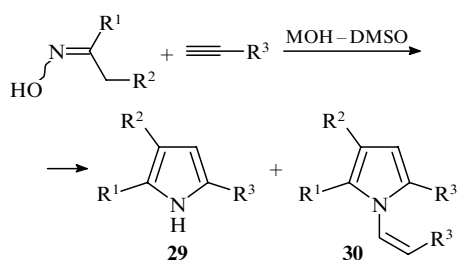


[†] На первых стадиях фосфид- и фосфинит-анионы представляют собой супернуклеофильные анионные кластеры.

д. Реакции ацетилена с кетоксимами: синтез пирролов

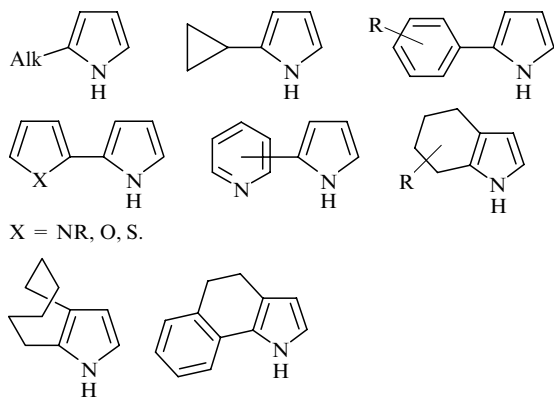
Открыта и систематически разработана новая общая реакция кетоксимов с ацетиленами, протекающая в суперосновных системах типа MOH-DMSO (M — щелочной металл) и приводящая к пирролам **29** и N -винилпирролам **30** (см.^{30, 32–34, 37, 41, 42, 127–144}). При избытке ацетилена можно сразу получать N -винилпирролы **30**. Фактически данная реакция представляет собой двухстадийный переход от кетон к пирролам самого разнообразного строения.

С помощью этой реакции практически любой кетон, имеющий хотя бы одну метиленовую или метильную группу в α -положении к карбонильной функции и не содержащий заместителей, чувствительных к сильным основаниям, может быть превращен в соответствующий пиррол или N -винилпиррол. При необходимости синтез можно осуществлять одnoreакторно, обрабатывая кетон в системе MOH-DMSO сначала гидроксиламином (или его гидрохлоридом), а затем ацетиленом.¹⁴³



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}.$

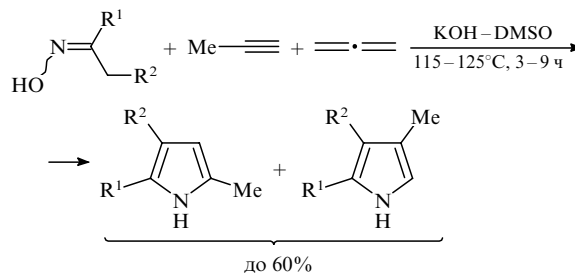
В результате этой реакции стали доступными пирролы с алкильными, циклоалкильными, арильными и гетарильными заместителями, а также пирролы, аннелированные с обычными циклами, макроциклами и конденсированными системами.^{7, 30, 41, 140–146}



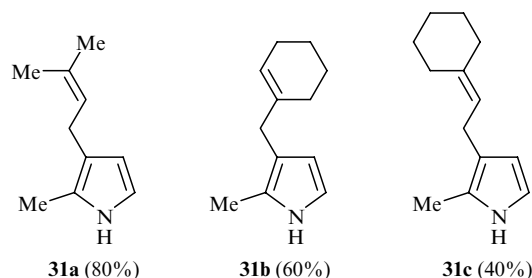
Эта реакция в настоящее время широко известна в литературе как реакция Трофимова (см., например, работы^{147–157}).

В качестве компонента MOH суперосновной каталитической системы MOH-DMSO используются гидроксиды щелочных металлов. Гидроксиды рубидия и цезия активнее, чем KOH , но последний значительно дешевле, поэтому, как правило, применяется система KOH-DMSO . Гидроксиды лития и натрия менее активны, но они позволяют получать NH -пирролы более селективно, так как практически не катализируют их винилирование. В отсутствие DMSO пирролы не образуются, т.е. собственной основности гидроксидов щелочных металлов для протекания этой реакции недостаточно, нужна суперосновность.⁴¹

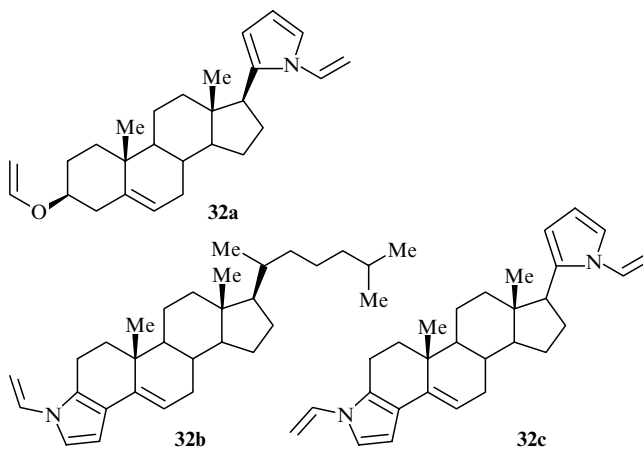
Вместо ацетилена можно использовать метилацетилен и аллен.⁹³



Реакция с успехом была применена для синтеза пирролов **31a–c** с терпеноидными заместителями.^{7, 41, 131} С этой целью терпеноидные кетоны сначала обрабатывали гидроксиламином, а затем ацетиленом в системе KOH-DMSO .

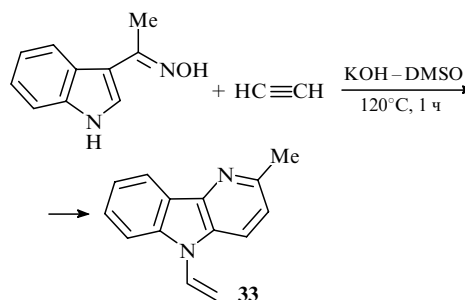


С помощью этой реакции были получены также неизвестные до недавнего времени стероидо-пиррольные соединения, в том числе с высокоактивными O - (соединение **32a**) и N -винильными (**32a–c**) группами, способные к полимеризации и дальнейшей химической модификации.^{41, 134, 136, 137}

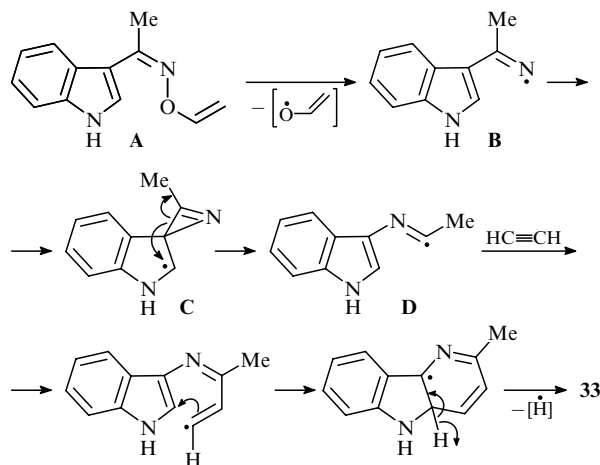


е. Синтез δ -карболина из оксима 3-ацетилиндола и ацетилена

На примере реакции оксима 3-ацетилиндола с ацетиленом в суперосновной каталитической системе KOH-DMSO открыт новый путь (одnoreакторная сборка) к синтезу труднодоступной δ -карболиновой системы — пиридоиндола **33**.¹⁵⁸



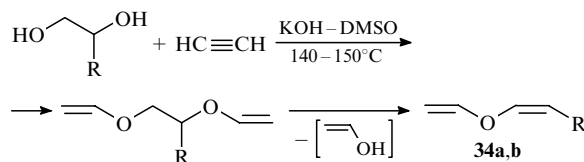
Эта реакция протекает, по-видимому, через гомолитический разрыв связи N—O в промежуточном *O*-винилоксиме **A** с последующей внутримолекулярной атакой пиррольного кольца иминовым радикалом **B**. Далее следует гомолитическое раскрытие спироазиринового интермедиата **C** и присоединение второй молекулы ацетилена к радикалу **D** с замыканием пиридинового цикла.¹⁵⁸



Карболиновые структуры входят в состав многих природных соединений и лекарственных средств, однако синтез δ -карболинов до сих пор оставался нерешенной задачей в химии индольных алкалоидов. Важным преимуществом этой реакции является возможность одностадийного получения на ее основе ранее неизвестных *N*-винильных производных δ -карболинов.⁴² Последние сочетают в себе свойства защищенного по *NH*-функции δ -карболина и высокореакционноспособного синтона и мономера, что открывает новые широкие перспективы для развития фундаментальной и синтетической химии индольных алкалоидов и высокомолекулярных соединений карболинового ряда.

ж. Элиминирующее винилирование 1,2-диолюв и полиолов

Элиминирующее винилирование 1,2-диолюв и полиолов открыло рациональный путь к дивиниловым эфирам — винилоксиалкенам **34**.³³ Формальное отщепление винилового спирта от промежуточно образующихся полных виниловых эфиров протекает только под влиянием супероснований типа KOH—DMSO, причем в присутствии ацетилена отщепление происходит легче.^{159, 160}



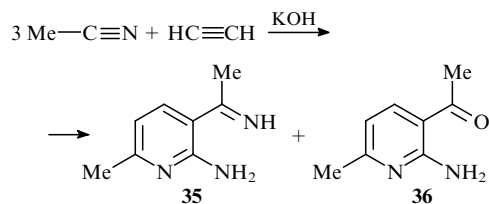
R = H (**a**), Me (**b**).

Благодаря этой реакции дивиниловые эфиры — перспективные мономеры и синтоны — впервые стали по-настоящему доступными, а сама реакция, имеющая общий характер, дополнила арсенал методов органической химии.³³

з. Циклоолигомеризация ацетилена с ацетонитрилом

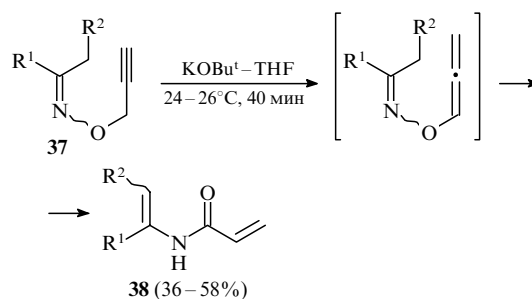
К новым реакциям ацетилена, протекающим в суперосновных средах, относится его циклизация с тремя молекулами ацетонитрила. Циклизация протекает в мягких условиях (–10 ÷ 20°C, атмосферное давление, суперосновная система

KOH—MeCN) и приводит к 2-амино-3-(2-иминоэтил)-6-метилпиридину (**35**) — первому представителю пиридинов, содержащих одновременно иминную и аминную функции, — и 2-амино-3-ацетил-6-метилпиридину (**36**).¹⁶¹



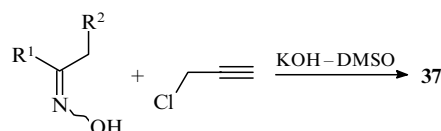
и. Перегруппировка *O*-пропаргилкетоксидов

В присутствии специфической суперосновной системы KOBu^t—THF *O*-пропаргилкетоксиды **37** перегруппировываются в *N*-винилакриламиды **38**, а не в ожидаемые аллениловые эфиры (комнатная температура, процесс экзотермичен). Перегруппировка имеет общий характер.¹⁶²



R¹ = Alk, Ar; R² = H, Alk.

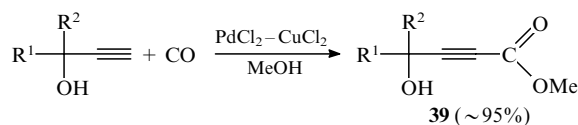
В свою очередь *O*-пропаргилкетоксиды **37** с количественным выходом получают из оксидов и пропаргилхлорида в суперосновной системе KOH—DMSO.^{41, 163} Удивительно, что эта почти универсальная каталитическая система не вызывает перегруппировку образующихся *O*-пропаргилкетоксидов.



III. Химия гидроксyacетиленовых кислот и их производных

1. Окислительное метоксикарбонилирование ацетиленовых спиртов

Осуществлен прямой каталитический синтез метиловых эфиров ацетиленовых гидроксикислот **39** реакцией ацетиленовых спиртов с монооксидом углерода в метаноле в присутствии хлоридов палладия и меди.^{31, 33}

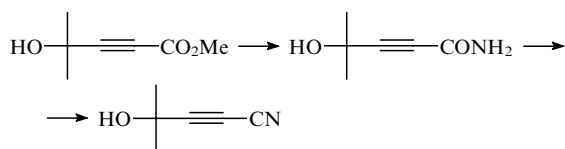


R¹, R² = Alk, cyclo-Alk, Ar.

В отличие от классического карбонилирования по Реппе, в результате которого образуются акриловые системы, в этом случае тройная связь сохраняется. Наличие в соединениях **39**

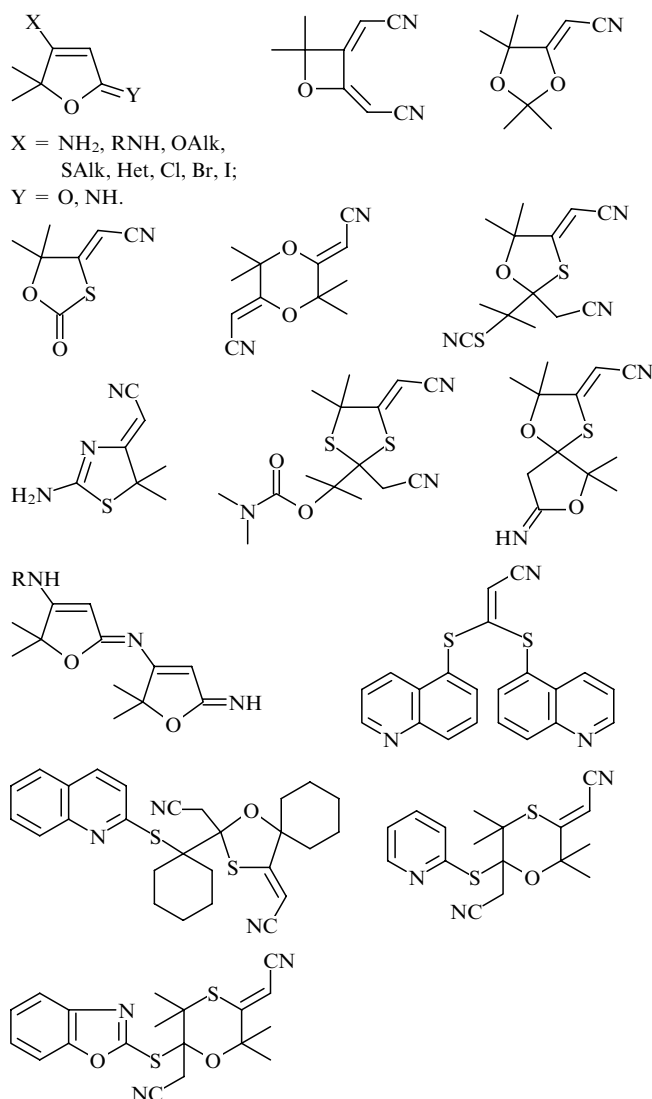
акцепторной группировки рядом с тройной связью резко повышает реакционную способность последней, что делает эти соединения перспективными реагентами для тонкого органического синтеза.

Реакция окислительного метоксикарбонилирования ацетиленовых спиртов подвела надежный синтетический фундамент под химию ацетиленовых гидроксикислот и их производных.^{31,38}



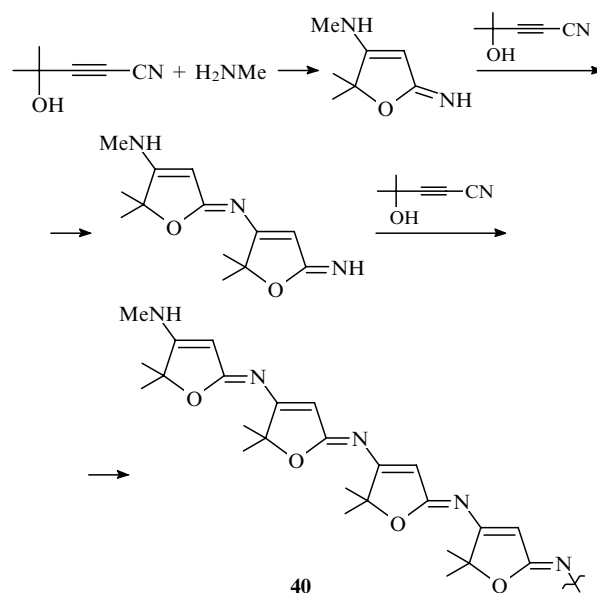
2. Присоединение нуклеофилов

Присоединение к эфирам и нитрилам γ -гидрокси- α,β -ацетиленовых кислот различных нуклеофильных реагентов (спиртов, тиолов, аминов, цианид-аниона) с последующей циклизацией в биомиметических условиях (комнатная температура, водная среда) открыло новые подходы к синтезу труднодоступных функционализированных гетероциклов. Ниже перечислены примеры соединений, полученных с использованием такого подхода.^{7, 31, 38, 164–172}



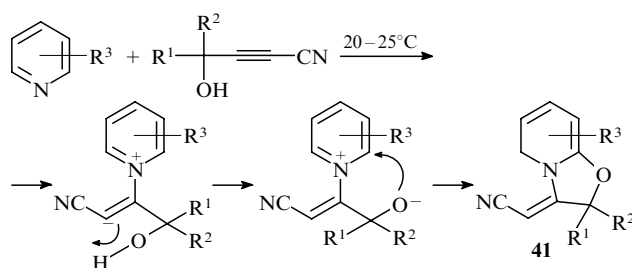
Эта стратегия применима для направленного синтеза биологически важных производных тетрановых, аскорбиновой и пеницилловой кислот, а также других антибиотиков этого ряда, в частности, перспективных анти-ВИЧ-препаратов.³⁸

Нуклеофильное присоединение аминов к нитрилам гидроксиацетиленовых кислот приводит к сопряженным полииминодигидрофуранам **40**, обладающим необычными электрофизическими свойствами.^{173–178}



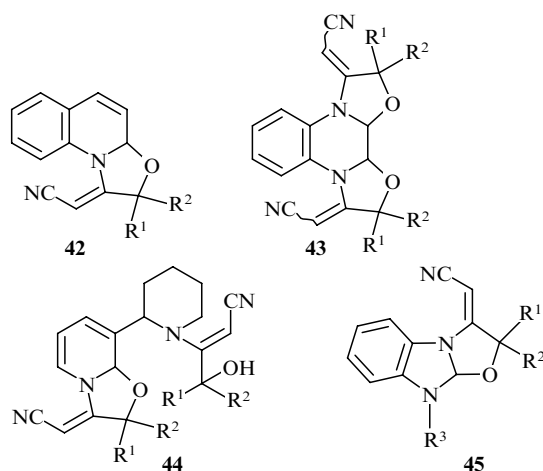
3. Синтез конденсированных пиридиновых систем

Обнаружена неожиданная региоспецифическая гетероциклизация нитрилов гидроксиацетиленовых кислот с пиридином и его метильными производными (α -, β - и γ -пиколинами), протекающая при комнатной температуре без катализатора и растворителя и приводящая с высоким выходом к (*Z*)-цианометилден-1,3-оксазолидино[3,2-*a*]-1,2-дигидропиридинам **41** — реакционноспособным строительным блокам для тонкого органического синтеза, перспективным биологически активным соединениям, полидентатным лигандам для дизайна металлокомплексных катализаторов.¹⁷⁹



R¹ = R² = Me, R¹–R² = (CH₂)₂; R³ = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me.

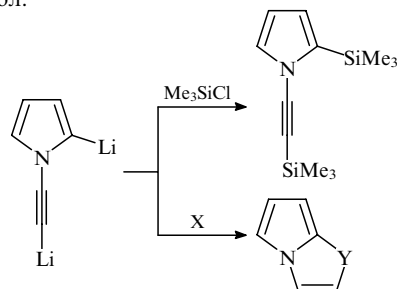
Позже эта реакция была распространена на функциональные производные пиридина^{180–184} и 1-замещенные бензимидазолы.¹⁸⁵ Таким образом, она имеет общий характер. С ее помощью были получены оксазолидинохинолины **42**,¹⁸¹ бис(оксазолидино)хиноксалины **43**,¹⁸¹ замещенные (оксазолидинопиридинил)пиперидины **44**,¹⁸³ оксазолидинобензимидазолы **45**.¹⁸⁵



IV. Ацетиленовые и алленовые карбанионы

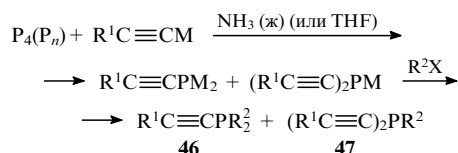
В последнее десятилетие внесен значительный вклад в химию ацетиленовых и алленовых карбанионов.^{186–192}

Функционализацией дианиона пирролаацетилена триметилхлорсиланом и халькогенами синтезированы 2-триметилсил-1-триметилсилэтинилпиррол, пирроло[2,1-*b*]тиазол и неизвестные ранее конденсированные гетероциклические системы: пирроло[2,1-*b*]селеназол и пирроло[2,1-*b*]теллуразол.¹⁸⁶



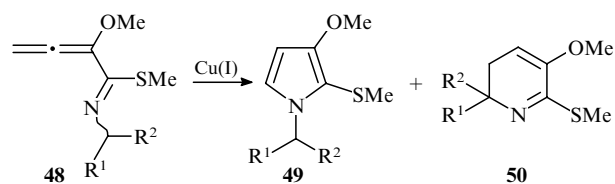
X = S, Se, Te; Y = S, Se, Te.

На основе прямого взаимодействия элементарного фосфора с ацетиленид-ионами, генерируемыми из ацетиленов под действием сильного основания, открыт новый удобный путь к формированию связи C_{sp}–P и к синтезу труднодоступных ацетиленовых фосфинов **46** и **47** — перспективных мономеров, реагентов, полупродуктов и лигандов для получения эффективных металлокомплексных катализаторов.^{187, 188, 190}

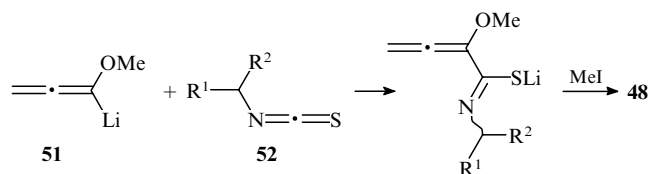


R¹ = Alk, Ph; R² = Alk; M = Li, Na; X = Br, Cl.

Развито новое направление в органической и металлоорганической химии: низкотемпературные реакции карбанионов алкинов и алленов с изотиоцианатами.^{7, 189, 191, 192} На основе этих реакций разработаны новые удобные подходы к синтезу фундаментальных гетероциклических систем: производных пиррола, пиридина, хинолина и тиофена.^{189, 191–204} Так, в результате циклизации азатриенов **48**, катализируемой солями меди, с суммарным выходом 80% были получены 1-алкил-2-метилтио-3-метокси-пирролы **49** и изомерные им 2,3-дигидропиридины **50**.



Азатриены **48** легко образуются из 1-литий-1-метоксиаллена (**51**) и алкилтиоизоцианатов **52**.^{189, 191–193, 203}



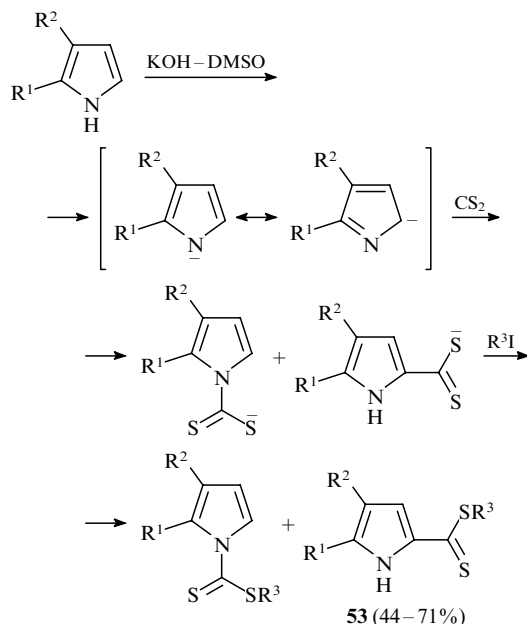
R¹, R² = Alk.

V. Новые реакции с участием пиррола

Систематическая разработка реакций ацетилена с кетоксимами (реакция Трофимова) сделала доступным практически неограниченный ряд замещенных пирролов, что послужило новым импульсом для дальнейшего развития химии пиррольных соединений,^{7, 30, 32–34, 37, 39–46, 129, 205–208} и хотя рассмотрение химии пирролов выходит за рамки настоящего обзора, тем не менее мы решили обсудить некоторые новые реакции с их участием.

1. Амбидентные пиррольные анионы в синтезе эфиров пиррол-2-дитиокарбоновых кислот

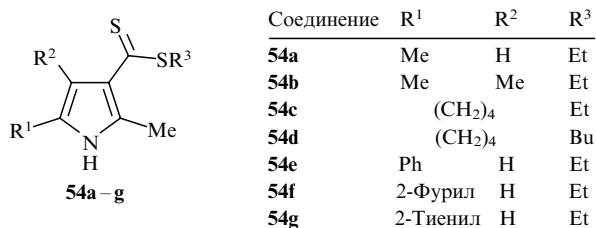
Разработан метод синтеза ранее недоступных эфиров пиррол-2-дитиокарбоновых кислот **53** реакцией пирролов с сероуглеродом и алкилгалогенидами при комнатной температуре в суперосновной среде KOH–DMSO.^{209–211}



R¹ = Me, Ph; R² = H, Me; R¹–R² = (CH₂)₄;

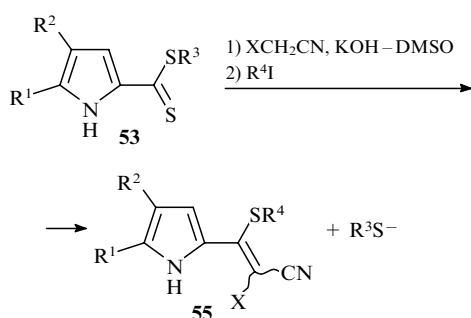
R³ = Et, Bu, CH₂=CHCH₂.

При наличии заместителей в обоих α-положениях пиррольного кольца образуются исключительно пиррол-3-карбодитиоаты **54a–g** с выходами 36–61%.²¹²

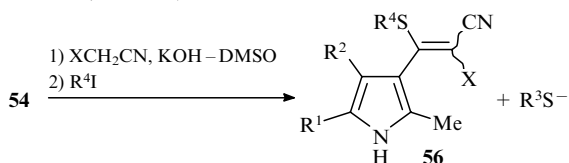


2. Синтез функциональных 2- и 3-винилпирролов

Найден простой, общий и надежный путь к 2- (55) и 3-(1-алкилтио-2-циановинил)пирролам (56), основанный на реакции пиррол-2- (53) и пиррол-3-карбодитиоатов (54) с нитрилами, содержащими активную метиленовую функцию (с малонитрилом и цианоацетамидом), и последующем алкилировании промежуточного тиолата.^{39, 40, 213–216}



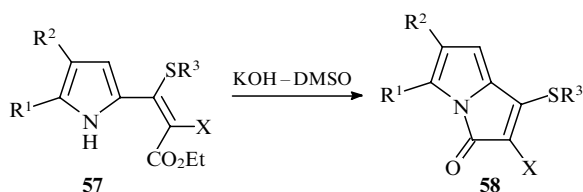
R¹ = Me, Ph; R² = H, Me; R¹–R² = (CH₂)₄;
R³, R⁴ = Alk; X = CN, CONH₂.



R¹ = Me, Ph, 2-фурил, 2-тиенил; R² = H, Me;
R¹–R² = (CH₂)₄; R³, R⁴ = Alk; X = CN, CONH₂.

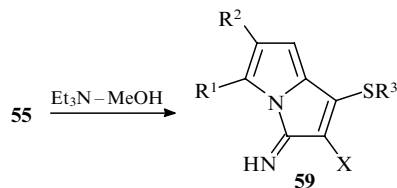
3. Циклизация функциональнозамещенных 2-винилпирролов в 3H-пирролизин-3-оны и 3H-иминопирролизины

Функциональнозамещенные 2-винилпирролы 57 при нагревании (55–100°C) в системе KOH–DMSO подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием неизвестных ранее 3H-пирролизин-3-онов 58.^{217, 218}



R¹ = Ph, R² = H; R¹–R² = (CH₂)₄; R³ = Alk;
X = CN, COMe, CO₂Et.

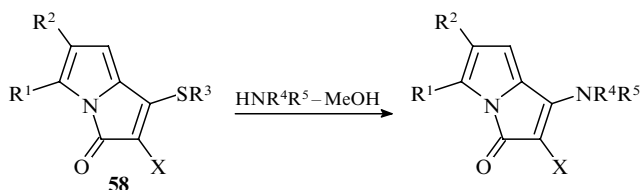
На примере 2-[(алкилтио)циановинил]пирролов 55 показано, что проведение циклизации в системе Et₃N–MeOH приводит к 3H-иминопирролизинам 59.^{218, 219}



R¹ = Ph, R² = H; R¹–R² = (CH₂)₄; R³ = Alk; X = CN, CONH₂.

4. Нуклеофильное замещение алкилтиогруппы на аминогруппу в 3H-пирролизин-3-онах

3H-Пирролизин-3-оны 58 в мягких условиях (20–25°C, 15 мин) быстро и практически количественно реагируют с вторичными аминами, образуя аминопирролизин-3-оны.²¹⁸

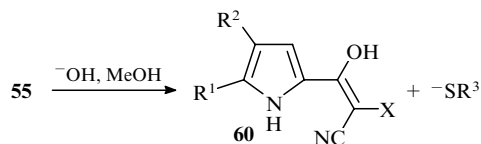


R¹ = Ph, R² = H; R¹–R² = (CH₂)₄; R³–R⁵ = Alk;
X = CN, CONH₂, CO₂Et.

Аналогичный обмен обнаружен для 3-имино-4,5,6,7-тетрагидроциклогекса[с]-3H-пирролизинов.^{219–222}

5. Енолы пиррольного ряда

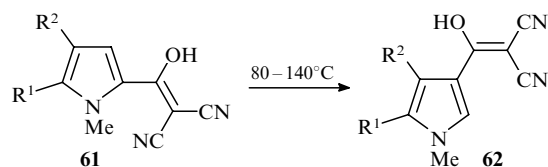
Алкилтиогруппа в 2-[(алкилтио)циановинил]пирролах 55 под действием NaOH легко (40–45°C, 1 ч) замещается на гидроксид-ион; при этом образуются стабильные енолы — 2-(1-гидрокси-2-циановинил)пирролы 60 с выходом до 90%.²²³



R¹ = Me, Ph; R² = H, Me; R¹–R² = (CH₂)₄; R³ = Alk;
X = CN, CONH₂.

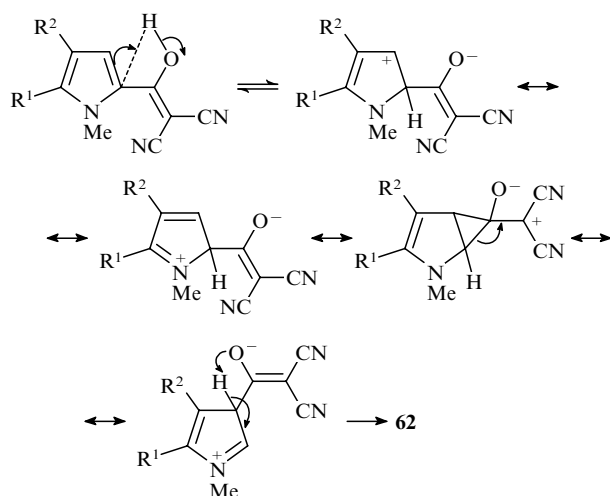
Эта реакция открыла путь к новому классу стабильных енолов с пиррольными заместителями — перспективных соединений для изучения фундаментальных проблем реакционной способности, теории химической связи, переноса электронов в сопряженных гетероатомных системах, водородной связи и таутомерии. Полученные енолы являются также высокореакционноспособными строительными блоками для направленного синтеза новых лекарств и материалов.

При нагревании енолы 61 перегруппировываются в 3-изомеры 62. Это первый пример миграции функционального заместителя из α- в β-положение пиррольного кольца.²²⁴



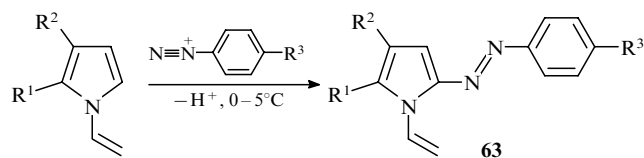
R¹ = R² = H; R¹–R² = (CH₂)₄.

Очевидно, легкая миграция енольного фрагмента обусловлена повышенной кислотностью гидроксильной функции (эффект двух сильных электроноакцепторных CN-групп в сопряженной системе) и чувствительностью пиррольного кольца к протонированию.²²⁴



6. 2-Арилазо-1-винилпирролы

С целью расширения синтетического потенциала 1-винилпирролов и оценки конкурентной реакционной способности винильной группы и пиррольного цикла по отношению к катионам различной природы исследована реакция 1-винилпирролов с солями арилдiazония. В результате этой реакции были синтезированы с высоким выходом 2-арилазо-1-винилпирролы **63**^{225, 226} — перспективные соединения для создания электрохромных устройств, оптических переключателей и материалов для нелинейной оптики.

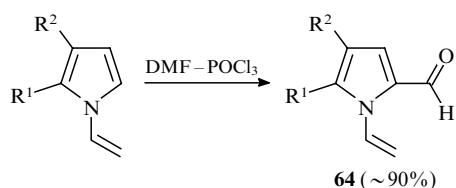


$R^1 = \text{H}; R^2 = \text{H, Me, Ph, 4-MeOC}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил, 2-тиенил};$
 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_4; R^3 = \text{H, Br, Me, OEt, NO}_2, 4\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4.$

На основе 2-арилазо-1-винилпирролов получены окрашенные полимеры и палладиевые комплексы — перспективные катализаторы реакции кросс-сочетания.²²⁵

7. 1-Винилпиррол-2-карбальдегиды

Осуществлено эффективное формилирование *N*-винилпирролов по модифицированной реакции Вильсмайера–Хаака в мягких условиях (0–20°C), и получен ранее неизвестный класс функциональных пирролов — 1-винилпиррол-2-карбальдегиды **64**.²²⁷



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

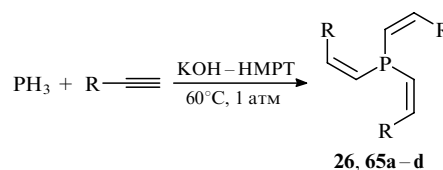
Наличие в винилпирролкарбальдегидах **64** одновременно двух реакционноспособных функциональных групп (винильной и альдегидной) делает эти соединения перспективными реагентами для тонкого органического синтеза.²²⁸

VI. Синтез фосфинов и фосфинхалькогенидов с использованием ацетиленов

Открытый на примере реакции фенилацетилена с элементарным фосфором новый подход к формированию C–P-связи получил в дальнейшем систематическое развитие.^{35, 116–119, 229} Он основан на использовании фосфорцентрированных анионов, генерируемых из элементарного фосфора в гетерогенных суперосновных средах типа KOH–DMSO или KOH–H₂O–органический растворитель–катализатор межфазного переноса. Эти исследования позволили осуществить прямое фосфорилирование элементарным фосфором (или генерируемым из него фосфином) промышленно доступных электрофилов и синтезировать с высоким выходом фосфины или фосфинхалькогениды.^{230–240} Полученные таким путем первичные и вторичные фосфины и фосфинхалькогениды являются перспективными РН-аддендами для присоединения к кратным связям.

1. Нуклеофильное присоединение первичных и вторичных фосфинов к ацетиленам

Супероснования оказались хорошими катализаторами винилирования фосфина арил- и гетарилацетиленами. При 60°C и атмосферном давлении реакция протекает стереоселективно с образованием *Z,Z*-изомеров тристирилфосфина (**26**) и его аналогов **65a–d** с выходом до 80%.^{36, 117, 119, 240–243}



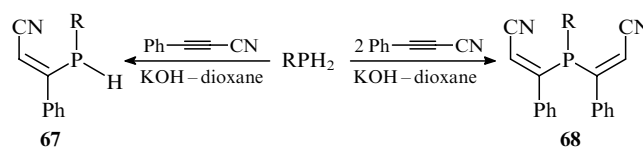
$R = \text{Ph (26), 4-FC}_6\text{H}_4 \text{ (65a), 2-Py (65b), 2-фурил (65c), 2-тиенил (65d)}.$

Первичные алкил- и арилфосфины присоединяются к фенилацетилену в системе KOH–DMSO (60°C, 1–4 ч) с образованием *Z,Z*-изомеров диштирилфосфинов **66**.²⁴⁴



$R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph}(\text{CH}_2)_2, \text{PhCH}(\text{Me})\text{CH}_2.$

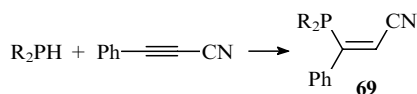
Активированный алкин (фенилцианоацетилен) реагирует с алкилфосфинами в мягких условиях (KOH–dioxane, 20–22°C), образуя в зависимости от соотношения реагентов вторичные (соединения **67**) или третичные (соединения **68**) фосфины *Z*-конфигурации (выход 70–91%).²⁴⁵



$R = \text{Alk}.$

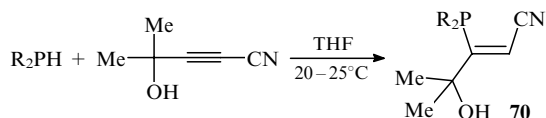
Экспериментально доказано (с помощью ЭПР-, УФ-спектроскопии), что реакция протекает через одноэлектронный перенос.²⁴⁵

Вторичные фосфины реагируют с фенилцианоацетиленом легко без катализатора с образованием моноаддуктов **69** преимущественно *Z*-конфигурации.²⁴⁶ Согласно данным ЭПР- и УФ-спектроскопии, эта реакция также включает стадию одноэлектронного переноса.²⁴⁶



R = Ph(CH₂)₂, PhCH(Me)CH₂.

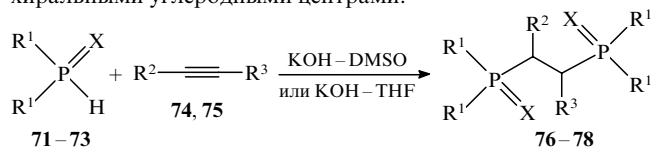
На основе реакции вторичных фосфинов с 4-гидрокси-4-метилпент-2-инонитрилом разработан удобный, эффективный и стереоконтролируемый метод синтеза функционально замещенных третичных фосфинов **70**, содержащих гидроксильную и нитрильную группы.^{245, 247}



R = Bu, Ph(CH₂)₂, 2-Py(CH₂)₂.

2. Нуклеофильное присоединение первичных и вторичных фосфинхалькогенидов к ацетиленам

Вторичные фосфиноксиды **71** (X = O, R¹ = Ph(CH₂)₂), **72** (X = O, R¹ = Ph) и фосфинсульфиды **73** (X = S, R¹ = Ph(CH₂)₂) практически количественно реагируют с метилацетиленом (**74**) (R² = H, R³ = Me)²⁴⁸ и фенилцианоацетиленом (**75**) (R² = Ph, R³ = CN)²⁴⁹ в присутствии супероснований KOH–DMSO (см.²⁴⁸) или KOH–THF (см.²⁴⁹) с образованием фосфиноксидов **76**, **77** и фосфинсульфида **78** с хиральными углеродными центрами.



Соединение	X	R ¹	R ²	R ³
76	O	Ph(CH ₂) ₂	H	Me
77	O	Ph	Ph	CN
78	S	Ph(CH ₂) ₂	Ph	CN

Соединения **76–78** являются перспективными интермедиатами для получения оптически активных фосфиновых лигандов, широко используемых в каталитическом стереоселективном синтезе.

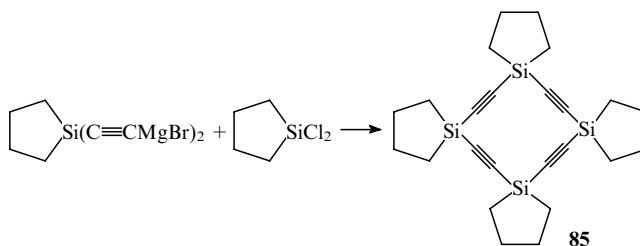
VII. Ацетиленовые производные кремния и германия

М.Г.Воронковым с сотр. разработаны синтетические подходы к макроциклическим силаалкинам^{250–273} и кремнийхалькогенсодержащим гетероциклическим соединениям.^{274–277}

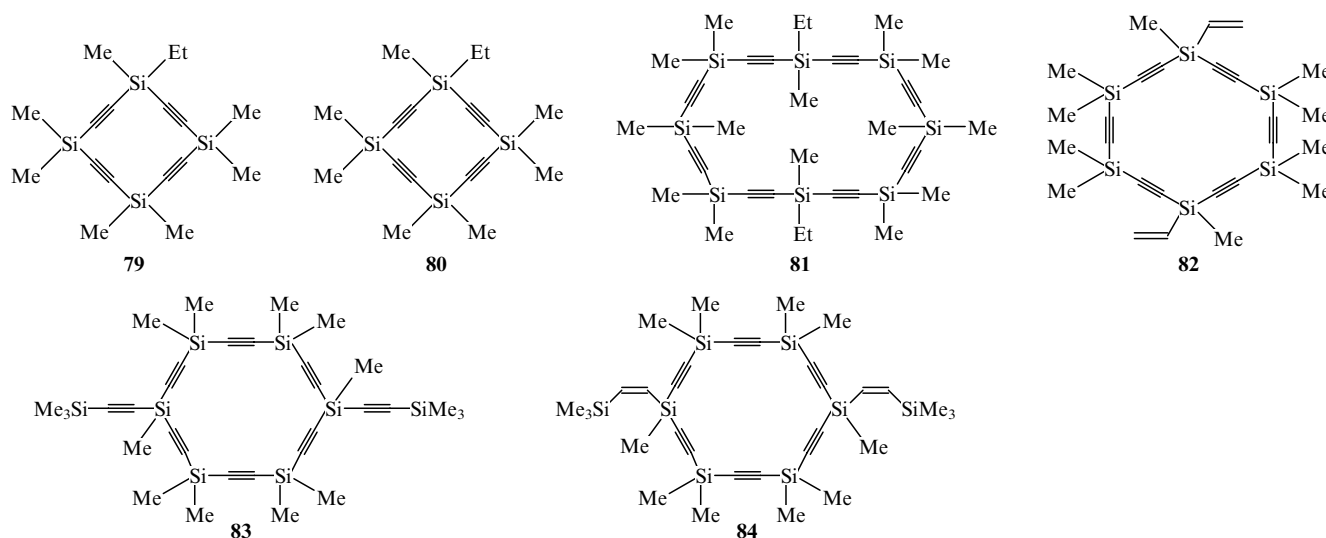
1. Синтез ацетилен- и кремнийсодержащих макроциклов

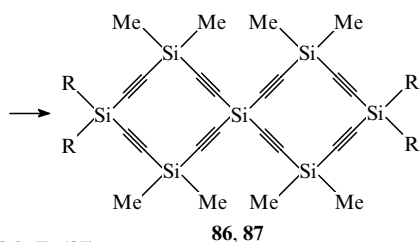
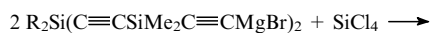
На основе реакции конденсации магнийбромпроизводных диметилдиэтинил- и винил(метил)диэтинилсилана, бис(диметилэтинилсиллил)этина, диметилбис(диметилэтинилсиллил)этинила и др. с диалкил-, метил(этил)-, метил(триметилсиллилэтинил)- и метил(2-триметилсиллилвинил)дихлорсиланами разработан общий метод синтеза метилорганосилаалкинов **79–84** (MeRSiC≡C)_n (n = 4–8), содержащих экзациклические заместители (R = H, Me, Et, CH₂=CH, Me₃SiC≡C, Me₃SiCH=CH).^{257–259, 261, 263}

Реакцией 1,1-бис(броммагнийэтинил)силациклопентана с 1,1-дихлорсилациклопентаном получен 12-членный циклосилаэтин **85** пропелланового типа.²⁶⁵



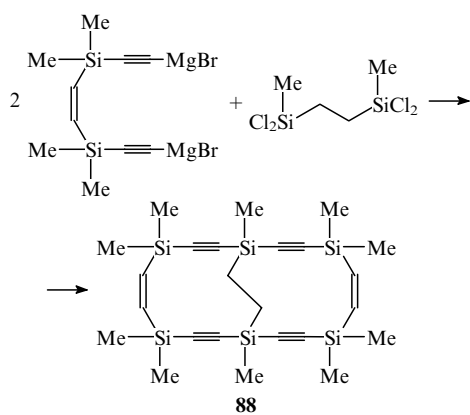
Спиромакроциклические полисилаалкины **86** и **87** были синтезированы конденсацией магнийбромпроизводных диалкилбис(диметилэтинилсиллилэтинил)силана с тетрахлоридом кремния.²⁶⁴





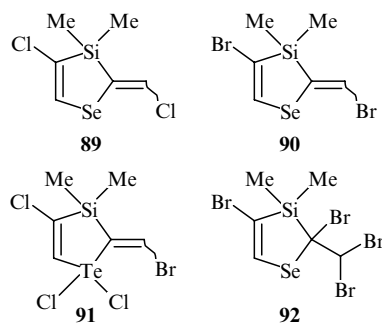
R = Me (**86**), Et (**87**).

Взаимодействие (*E*)-1,2-бис(броммагнийэтинилдиметилсилил)этена с 1,2-бис(метилдихлорсилил)этаном привело к образованию необычного макробicycлического соединения **88**, содержащего как ненасыщенные, так и насыщенные эндоспиральные группировки ($\text{SiC}\equiv\text{CSi}$, $\text{SiCH}=\text{CHSi}$, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$).²⁷⁰



2. Новые пятичленные кремнийхалькогенсодержащие гетероциклы

Новые непредельные пятичленные гетероциклы фульвенового (соединения **89–91**) или цикlopентенового (соединение **92**) типа, содержащие атомы кремния, селена или теллура, синтезированы из диметилдиэтинилсилана и тетрагалогенидов селена или теллура в мягких условиях (20–25°C, CHCl_3) с хорошим или умеренным выходом.^{274–277}

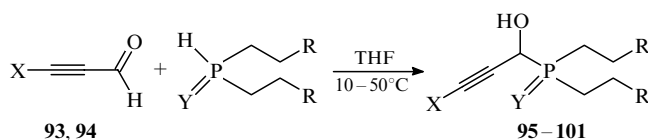


3. Кремний- и германийсодержащие ацетиленовые альдегиды

Изучена реакционная способность доступных 3-(триметилсилил)- (**93**, X = Me_3Si) и 3-(триэтилгермил)проп-2-иналей (**94**, X = Et_3Ge), которые легко получают окислением соответствующих 3-триметилсилил- и 3-(триэтилгермил)проп-2-инов ^{278–285} активированной системой $\text{MnO}_2 - \text{SiO}_2$ (см. ²⁸⁶) или хлорхроматом пиридина ²⁸⁷ при микроволновом облучении в отсутствие растворителя. Пропиналы **93** и **94**, являясь

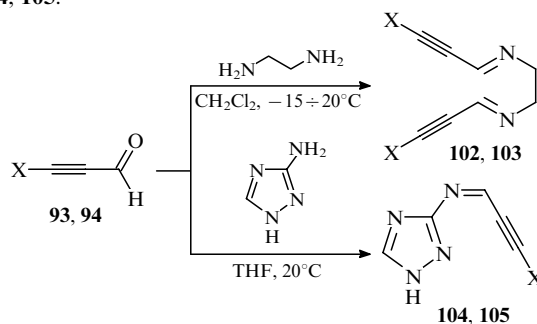
амбидентными 1,3-бисэлектрофилами, способны реагировать с нуклеофилами хемоселективно по тройной связи, по карбонильной группе или по обоим реакционным центрам.^{288–298}

На примере вторичных фосфинхалькогенидов показано, что Р-центрированные нуклеофилы присоединяются к пропиналям **93** и **94** хемоселективно по карбонильной группе в мягких условиях (10–50°C, ТГФ, без катализатора), образуя с высокими выходами ранее неизвестные полифункциональные хиральные третичные фосфинхалькогениды **95–101**, содержащие этинильные и гидроксильные функции.^{290, 296}



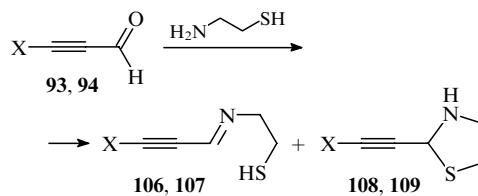
Соединение	X	Y	R	Соединение	X	Y	R
95	SiMe_3	O	Ph	99	GeEt_3	O	Ph
96	SiMe_3	O	2-Py	100	GeEt_3	S	Ph
97	SiMe_3	S	Ph	101	GeEt_3	Se	Ph
98	SiMe_3	Se	Ph				

С участием карбонильной группы протекают также реакции пропиналей **93** и **94** с этилендиамином и 1*H*-1,2,4-триазол-3-иламином, приводящие к образованию соответствующих бис(азометинов) **102**, **103** и триазолилальдиминов **104**, **105**.²⁹⁷



X = Me_3Si (**93**, **102**, **104**), Et_3Ge (**94**, **103**, **105**).

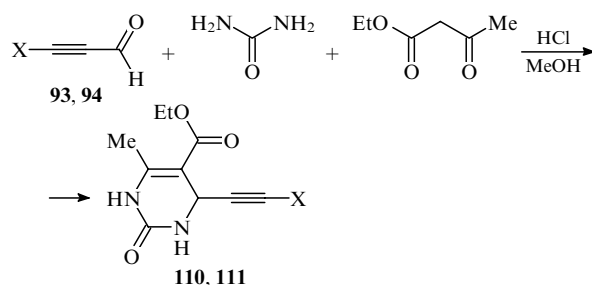
Азометины **106**, **107** и продукты их циклизации — 1,3-тиазолидины **108**, **109** — получены из пропиналей **93**, **94** и 2-аминоэтантиола.²⁹⁷



X = Me_3Si (**93**, **106**, **108**), Et_3Ge (**94**, **107**, **109**).

В условиях микроволнового облучения (420 Вт, 12 мин) реакцию удается направить исключительно в сторону образования гетероциклов **108**, **109**.²⁹⁷

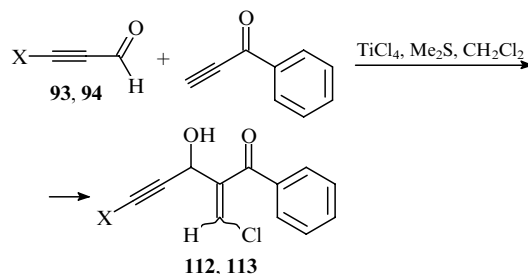
На примере тех же пропиналей показана возможность использования ацетиленовых альдегидов в реакции Биджилли. Так, при их кипячении с мочевиной и ацетоуксусным эфиром в метаноле в присутствии HCl (5 мол.%) с высоким выходом получены полифункциональные тетрагидропиридиниды **110** и **111**.²⁹⁸



X = Me₃Si (93, 110), Et₃Ge (94, 111).

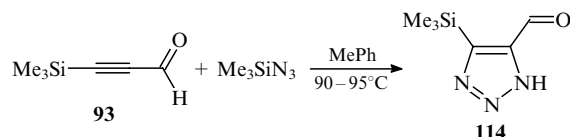
Замена HCl на LiClO₄ (20 мол.%) приводит к селективному образованию аддуктов Кневенагеля — этил-2-ацетил-5-(триметилсилил)- и этил-2-ацетил-5-(триэтилгермил)пент-2-ен-4-иноатов.²⁹⁸

В условиях реакции Бэйлиса–Хилмана (TiCl₄, Me₂S) пропинали 93 и 94 реагируют с 1-фенилпроп-2-ин-1-оном, образуя 3-гидрокси-1-фенил-2-((Z,E)-хлорметилиден)-5-X-пент-4-ин-1-оны 112, 113.²⁸⁹

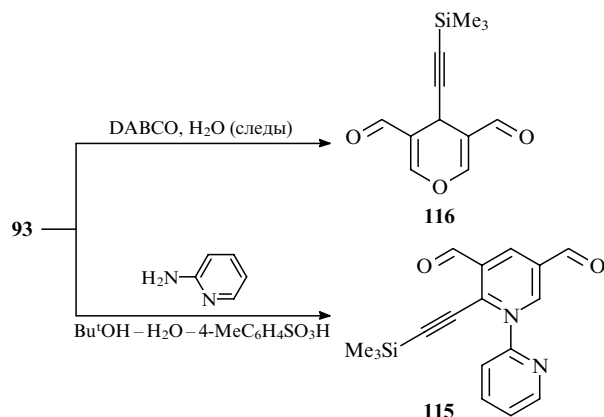


X = Me₃Si (93, 112), Et₃Ge (94, 113).

С участием тройной связи пропиналя 93 протекает региоспецифичное 1,3-диполярное циклоприсоединение триметилсилилазида, приводящее к 4-триметилсилил-1H-1,2,3-триазол-5-карбальдегиду (114).²⁹²



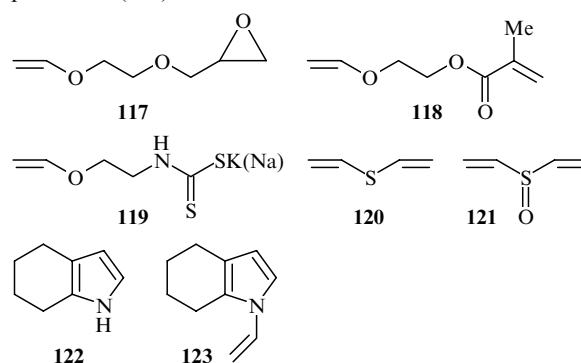
На примере пропиналя 93 разработаны необычные реакции каскадной сборки новых полифункциональных гетероциклических соединений. Так, взаимодействием пропиналя 93 с 2-аминопиридином в системе Bu^tOH–H₂O–4-MeC₆H₄SO₃H (5 мол.%) при микроволновом облучении с выходом 75% был получен N-(2-пиридинил)-2-(триметилсилилэтинил)-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбальдегид (115).²⁹³



В присутствии основного катализатора (5 мол.% диазациклооктана (DABCO)) и следовых количеств воды пропиналь 93 тримеризуется с количественным образованием 4-триметилсилилэтинил-4H-пиран-3,5-дикарбальдегида (116).²⁹⁵

VIII. Новые технологии на основе ацетилена

Новые модификации классических реакций ацетилена позволили разработать простые и технологичные методы получения оригинальных мономеров и полупродуктов, которые были реализованы на пилотных и опытно-промышленных установках.³³ В итоге были созданы пригодные для реализации в промышленности технологии получения тетравинилового эфира пентаэритрита (9),^{33, 299–301} винилглицидилового эфира этиленгликоля (117) («винилокса»),^{53, 302, 303} 2-(винилоксиэтил)метакрилата (118),^{33, 304, 305} N-[2-(винилокси)этил]-дитиокарбамата калия(натрия) (пестицида «виндитат») (119),^{33, 306} дивинилсульфида (120),^{29, 111, 307} дивинилсульфоксида (121),^{308, 309} тетрагидроиндола (122) и N-винилтетрагидроиндола (123).^{30, 32, 310, 311}



Разработаны и освоены на стендовых установках новые эффективные методы получения ряда других ценных мономеров и интермедиатов: винилметилового и винилэтилового эфиров,^{312–314} пропаргилового спирта,^{99, 315} N-винилкарбазола,^{33, 316, 317} 3-метилбут-1-ин-3-ола,^{318, 319} 1-этинилциклогексанола,³¹⁹ дегидроинолола,^{33, 320} а также других ацетиленовых спиртов и их производных.⁴³

По разработанным технологиям в опытно-промышленном масштабе (ПО «Карбид», Темиртау) были произведены моновиниловый эфир этиленгликоля (2-винилоксиэтанол),^{28, 33} 2-метил-1,3-диоксолан,^{28, 33, 43} дивиниловый эфир диэтиленгликоля^{28, 33, 160} и виниловый эфир этаноламина (2-винилоксиэтиламин).^{314, 321}

IX. Заключение

В обзоре рассмотрено развитие исследований некоторых классических реакций ацетилена за последние 10–15 лет, хотя очевидно, что в основе некоторых новых модификаций этих реакций лежат достижения и предыдущих десятилетий. Из обзора видно, что в последнее время усиливается интерес ко многим направлениям школы академика Фаворского, и в первую очередь к исследованиям в области основно-каталитических реакций винилирования, этилирования и прототропного перемещения тройной связи через алленовые и диеновые структуры. Систематическое применение суперосновных катализаторов и реагентов и разработка концепции суперосновности позволили принципиально усовершенствовать классические реакции Фаворского, сделать их синтетически более эффективными и технологичными. На пилотных установках, в опытно-промышленном и промышленном масштабах освоены новые технологии с использованием ацетилена при атмосферном и пониженном давлении (винилирование спиртов, гликолей, глицерина, пентаэритрита).

та, карбазола, этаноламинов, получение дивинилсульфида, синтез ацетальдегида через виниловые эфиры).⁴³

Одновременно с развитием классических реакций были открыты новые основно-каталитические реакции ацетилена, генетически связанные с классическими реакциями. К ним относятся винилирование элементарной серы, селена, теллура, фосфора, гидратационная тримеризация ацетилена (винилирование воды), синтез пирролов и *N*-винилпирролов из кетон и ацетилена через кетоксиды и др.⁴³ Эти реакции значительно расширили синтетический потенциал ацетилена.

Разработаны методы синтеза макроциклических силалкинов с использованием соответствующих натриевых и броммагнийпроизводных ацетилена (комплексов Иоцича). На основе бис(этинилсиланов) получены новые ненасыщенные гетероциклические соединения, содержащие в цикле атомы кремния и халькогенов. Получила дальнейшее развитие химия кремний- и германийсодержащих ацетиленовых альдегидов.

Некоторые из этих направлений оказывают значительное влияние на развитие химии ацетилена во всем мире, хотя, естественно, не охватывают всю огромную область химии соединений, содержащих тройную углерод-углеродную связь. Лучшие работы, выполненные в рамках перечисленных выше направлений, активно цитируются, а сами направления успешно развиваются многими научными коллективами.

Продолжается модификация классических реакций ацетилена. Наряду с традиционным применением супероснований (KOBu^t) в синтезе ацетиленовых спиртов (например, из ферроценилацетилена³²²), много внимания в последние годы уделяется алкинольному синтезу (присоединение ацетиленов к $\text{C}\equiv\text{O}$ -связи) в присутствии либо металлокомплексов, особенно с хиральными лигандами (асимметрический вариант реакции Фаворского),^{323–326} либо солей цинка и цинкоорганических соединений,³²⁷ либо трифенилфосфина,³²⁸ либо органических катализаторов.³²⁹ Недавно опубликован обзор³³⁰, посвященный алкинированию хиральных альдегидов (в том числе с алкокси-, amino- и тиогруппами) ацетилендами металлов.

Для присоединения аминов к тройной связи начинает успешно применяться металлокомплексный катализ.^{331–336} Недавно реализовано присоединение гидроселенидов и диселенидов к ацетиленам в присутствии InBr_3 .³³⁷

Супероснования ($\text{KOH}-\text{DMSO}$,³³⁸ KOBu^t-THF ,³³⁹ $\text{KOH}-\text{THF}$ ³⁴⁰) успешно используются для синтеза алленовых амидов и соответствующих пропаргильных производных. Основно-каталитическая ацетилен-алленовая изомеризация (ацетиленовый «зиппер») с применением 2-аминоэтиламида лития позволяет легко получить 1,3-алкадины из их интернальных изомеров.³⁴¹

Необходимо подчеркнуть, что главной тенденцией при модификации классических реакций ацетилена сейчас становится металлокомплексный катализ, который открывает новые горизонты в традиционной химии ацетилена,³⁴² однако рассмотрение этих направлений выходит за рамки настоящего обзора.

Популярность химии ацетилена растет, что связано с непрерывным расширением использования ацетиленовых соединений в органическом синтезе, в частности при получении лекарственных препаратов (например, эндиновых антибиотиков),³⁴³ оптоэлектронных материалов,^{344–346} молекулярных машин и других наноструктурированных объектов,^{27, 347} включая порфирины с ацетиленовыми связями.

Авторы надеются, что настоящий обзор реально поможет широкому кругу химиков и технологов в решении актуальных проблем тонкого органического синтеза и новейших технологий, основанных на использовании ацетилена и его производных.

Литература

1. *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005
2. R.J.Tedeschi. *Acetylene-Based Chemicals from Coal and Other Natural Resources.* Marcel Dekker, New York, 1982
3. Л.С.Полак, Р.А.Калиненко. *Нефтехимия*, **25**, 271 (1985)
4. H.-G.Beiers, H.Baumann, D.Bittner, J.Klein, H.Juntgen. *Fuel*, **67**, 1012 (1988)
5. А.М.Тухватуллин, Ю.В.Изингер. В кн. *Технико-экономические оценки плазмохимических процессов переработки углей и углеводородов.* Сибирский энергетический институт СО РАН, Иркутск, 1989. С. 56
6. В.Неверов, А.Иголкин. *Экономика и жизнь*, **41**, 1 (1992)
7. В.А.Трофимов. *Curr. Org. Chem.*, **6**, 1121 (2002)
8. D.A.Plattner, Y.Li, K.N.Houk. In *Modern Acetylene Chemistry.* (Eds P.J.Stang, F.Diederich). Wiley-VCH, Weinheim, 1995
9. R.Chauvin, C.Lepetit. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 1
10. O.Kitagawa, T.Inoue, T.Taguchi. *Rev. Heteroat. Chem.*, **15**, 243 (1996)
11. R.C.Larock. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 51
12. P.Aschwanden, E.M.Carreira. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 101
13. N.J.Long, C.K.Williams. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2586 (2003)
14. U.Rosenthal. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 139
15. B.Bernet, A.Vasella. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 173
16. R.Giesa. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36**, 631 (1996)
17. U.N.F.Bunz. *Chem. Rev.*, **100**, 1605 (2000)
18. T.M.Swager. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 233
19. D.J.Armitt, G.T.Crisp. *J. Org. Chem.*, **71**, 3417 (2006)
20. Y.Tobe, R.Umeda, N.Iwasa, M.Sonoda. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 5549 (2003)
21. S.Eisler, R.Tykwinski. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 259
22. R.B.Heimann, S.E.Evsyukov, L.Kavan. *Carbyne and Carbynoid Structures.* Kluwer Academic, Dordrecht, 1999
23. Y.Tobe, T.Wakabayashi. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 387
24. C.Wang, A.S.Batsanov, M.R.Bryce, I.Sage. *Org. Lett.*, **6**, 2181 (2004)
25. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
26. E.-i.Negishi, L.Anastasia. *Chem. Rev.*, **103**, 1979 (2003)
27. C.S.Jones, M.J.O'Connor, M.M.Haley. In *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science.* (Eds F.Diederich, P.J.Stang, R.R.Tykwinski). Wiley-VCH, Weinheim, 2005. P. 303
28. Б.А.Трофимов. *Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты.* Наука, Москва, 1981
29. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова. *Дивинилсульфид и его производные.* Наука, Новосибирск, 1983
30. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. *N-Винилпирролы.* Наука, Новосибирск, 1984
31. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов. *Журн. орг. химии*, **29**, 1268 (1993)
32. В.А.Трофимов, А.И.Михалева. *Heterocycles*, **37**, 1193 (1994)

33. Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **31**, 1368 (1995)
34. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. *Журн. орг. химии*, **32**, 1127 (1996)
35. B.Trofimov, N.Gusarova, L.Brandsm. *Main Group Chem. News*, **4**, 18 (1996)
36. Б.А.Трофимов, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова. *Успехи химии*, **68**, 240 (1999)
37. С.Е.Коростова, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **68**, 506 (1999)
38. В.А.Trofimov, A.G.Mal'kina. *Heterocycles*, **51**, 2485 (1999)
39. Л.Н.Собенина, А.П.Деменев, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **71**, 641 (2002)
40. В.А.Trofimov, L.N.Sobenina, A.P.Demenev, A.I.Mikhaleva. *Chem. Rev.*, **104**, 2481 (2004)
41. Б.А.Трофимов. *Совр. пробл. орг. химии*, **14**, 131 (2004)
42. А.И.Михалева, А.Б.Зайцев, Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **75**, 884 (2006)
43. А.И.Михалева, Н.К.Гусарова. *Ацетилен: реакции и производные. (Библиография научных трудов Б.А.Трофимова)*. Изд-во Оттиск, Иркутск, 2006
44. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова, А.И.Михалева, Н.К.Гусарова, Е.П.Вялых. В кн. *Фундаментальные исследования. Химические науки*. Наука, Новосибирск, 1977. С. 174
45. Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **50**, 248 (1981)
46. Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1991 (1986)
47. Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, В.И.Лавров, М.Ф.Шостаковский. *Журн. общ. химии*, **37**, 743 (1967)
48. А.с. 210129 СССР; *Бюл. изобрет.*, (6), (1968)
49. А.с. 1444334 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), (1988)
50. R.Zimmer. *Synthesis*, 165 (1993)
51. O.Flögel, J.Dash, I.Brüdgam, H.Hartl, H.-U.Reißig. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 4283 (2004)
52. M.A.Chowdhury, H.-U.Ressing. *Synlett*, 2383 (2006)
53. В.А.Trofimov, N.A.Nedolya. *Rev. Heteroat. Chem.*, **9**, 205 (1993)
54. D.A.Evans, J.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4895 (1998)
55. S.C.Ennis, A.J.Fairbanks, C.A.Slinn, R.J.Tennant-Eyles, H.S.Yeates. *Tetrahedron*, **57**, 4221 (2001)
56. Л.А.Опарина, О.В.Висотская, Л.Н.Паршина, Н.К.Гусарова, В.А.Трофимов. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **178**, 2087 (2003)
57. В.А.Трофимов, В.Г.Сухов, С.Ф.Малышева, Н.А.Белогорлова, А.П.Тантсирев, Л.Н.Паршина, Л.А.Опарина, С.П.Туник, Н.К.Гусарова. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 9143 (2004)
58. Н.К.Гусарова, Н.И.Иванова, М.В.Богданова, С.Ф.Малышева, Н.А.Белогорлова, В.Г.Сухов, В.А.Трофимов. *Mendeleev Commun.*, 216 (2004)
59. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, А.И.Михалева, М.В.Маркова. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **35**, 119 (1993)
60. Л.В.Морозова, А.И.Михалева, М.В.Маркова, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. химии*, **68**, 341 (1995)
61. W.G.S.Reyntjens, E.J.Goethals. *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 107 (2001)
62. L.Ding, S.E.Evsyukov. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **38**, 307 (2001)
63. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, И.В.Татарина, М.Я.Хилько, Н.И.Иванова, А.И.Михалева, Т.А.Skotheim. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 2048 (2002)
64. А.И.Воробьева, С.А.Онина, Р.Р.Муслухов, С.В.Колесов, Л.Н.Паршина, М.Я.Хилько, Б.А.Трофимов, Ю.Б.Монаков. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **45**, 700 (2003)
65. А.И.Воробьева, С.А.Онина, И.Д.Мусина, С.В.Колесов, Р.Р.Муслухов, Л.Н.Паршина, Л.А.Опарина, Б.А.Трофимов, Ю.Б.Монаков. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **46**, 364 (2004)
66. А.И.Воробьева, С.А.Онина, С.В.Колесов, Л.Н.Паршина, Л.А.Опарина, Б.А.Трофимов, Ю.Б.Монаков. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **46**, 1239 (2004)
67. Б.А.Трофимов, Л.В.Морозова, М.В.Маркова, А.И.Михалева, Г.Ф.Мячина, И.В.Татарина, Т.А.Skotheim. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **47**, 695 (2005)
68. Л.В.Морозова, О.А.Тарасова, А.И.Михалева, М.В.Маркова, Г.Ф.Мячина, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1958 (1997)
69. О.А.Тарасова, L.Brandsm, В.А.Trofimov. *Synthesis*, 571 (1993)
70. О.А.Тарасова, Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, М.В.Сигалов, Л.М.Синеговская. *Журн. орг. химии*, **27**, 1798 (1991)
71. О.А.Тарасова, А.И.Михалева, Т.Л.Маркова, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 125 (1992)
72. О.А.Тарасова, Т.Л.Маркова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2161 (1991)
73. О.А.Тарасова, Е.Ю.Шмидт, Л.В.Байкалова, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005 (1997)
74. О.А.Тарасова, Е.Ю.Шмидт, Л.В.Клыба, Л.М.Синеговская, А.И.Михалева, Л.Б.Кривдин, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **34**, 730 (1998)
75. М.Ф.Шостаковский. *Простые виниловые эфиры*. Изд-во АН СССР, Москва, 1952
76. О.А.Тарасова, Б.А.Трофимов, А.В.Афонин, Л.М.Синеговская, Н.А.Калинина, С.В.Амосова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1172 (1991)
77. О.А.Тарасова, Б.А.Трофимов, В.В.Кейко, С.В.Амосова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1180 (1991)
78. В.А.Trofimov, A.I.Mikhaleva, A.M.Vasil'tsov, E.Yu.Schmidt, O.A.Tarasova, L.V.Morozova, L.N.Sobenina, T.Preiss, J.Henkelmann. *Synthesis*, 1125 (2000)
79. Л.Н.Паршина. Дис. д-ра хим. наук. ИРИХ СО РАН, Иркутск, 2005
80. А.В.Зайцев, А.М.Васильев, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, Л.В.Морозова, А.В.Афонин, И.А.Ушаков, В.А.Трофимов. *Tetrahedron*, **58**, 10043 (2002)
81. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, Н.К.Гусарова, А.А.Татарина, И.Хенкельманн. *Журн. орг. химии*, **39**, 1428 (2003)
82. Л.А.Опарина, С.И.Шайхудинова, Л.Н.Паршина, О.В.Высоцкая, Th.Preiss, J.Henkelmann, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **41**, 672 (2005)
83. Л.А.Опарина, М.Я.Хилько, Н.А.Чернышева, С.И.Шайхудинова, Л.Н.Паршина, Т.Preiss, J.Henkelmann, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **41**, 677 (2005)
84. В.А.Trofimov, S.F.Malysheva, M.V.Sigalov, E.P.Vyalykh, G.A.Kalabin. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4257 (1984)
85. В.А.Trofimov, L.A.Oparina, L.B.Krivdin, N.K.Gusarova, K.A.Chernyshev, L.M.Sinegovskaya, L.V.Klyba, L.N.Parshina, A.P.Tantsyrev, O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, O.A.D'yachenko. *J. Mol. Struct.*, **791**, 1 (2006)
86. В.А.Trofimov, L.A.Oparina, N.K.Gusarova, M.Ya.Khil'ko, L.N.Parshina, J.Henkelmann. *Mendeleev Commun.*, 13 (2006)
87. E.M.Carreira, W.Lee, R.A.Singer. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3649 (1995)
88. L.F.Tietze, J.Gorlitzer. *Synthesis*, 877 (1997)
89. J.M.Kim, J.Shin, P.Shum, D.H.Thompson. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **22**, 399 (2001)
90. R.T.Ruck, E.N.Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2882 (2002)
91. В.А.Trofimov, A.M.Vasil'tsov, E.Yu.Schmidt, A.B.Zaitsev, A.I.Mikhaleva, A.V.Afonin. *Synthesis*, 1521 (2000)
92. А.Б.Зайцев, А.М.Васильев, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.В.Афонин, Л.Н.Ильичева. *Журн. орг. химии*, **39**, 1479 (2003)
93. В.А.Trofimov, O.A.Tarasova, A.I.Mikhaleva, N.A.Kalinina, L.M.Sinegovskaya, J.Henkelmann. *Synthesis*, 1585 (2000)
94. Б.А.Трофимов, О.А.Тарасова, М.А.Шеметова, А.В.Афонин, Л.В.Клыба, Л.В.Байкалова, А.И.Михалева. *Журн. орг. химии*, **39**, 437 (2003)
95. Н.М.Витковская, О.Ю.Долгуничева, Ф.С.Дубникова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1339 (1988)
96. Н.М.Витковская, О.Ю.Долгуничева, Ф.С.Дубникова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1343 (1988)
97. Н.М.Витковская, В.Б.Кобычев, Н.Ю.Матвеев, Ф.С.Дубникова, О.Ю.Долгуничева, Б.А.Трофимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1793 (1990)
98. Б.А.Трофимов, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Р.Н.Нестеренко, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1110 (1989)
99. А.И.Моисеев, В.К.Станкевич, Г.К.Балахи, А.И.Михалева, Р.Н.Нестеренко, Б.А.Трофимов. *Докл. АН СССР*, **321**, 524 (1991)
100. Пат. 2004542 РФ; *Бюл. изобрет.*, (45–46), (1993)
101. Б.А.Трофимов, Л.Н.Собенина, С.Е.Коростова, А.И.Михалева, Н.И.Шишов, В.Д.Фельдман, С.Г.Шевченко, А.Н.Васильев. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1366 (1987)
102. В.К.Станкевич, Г.Р.Клименко, Б.Ф.Кухарев, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. химии*, **73**, 163 (2000)

103. Б.А.Трофимов, Е.П.Вялых, С.Ф.Малышева. *Журн. орг. химии*, **12**, 2469 (1976)
104. А.с. 633856 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), (1978)
105. Б.А.Трофимов, С.Н.Истомина, С.Ф.Малышева, Е.П.Вялых. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2402 (1978)
106. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, Е.П.Вялых. *Журн. орг. химии*, **15**, 880 (1979)
107. Б.А.Трофимов, С.В.Амосова, М.Л.Альперт, О.А.Тарасова. *Журн. орг. химии*, **13**, 2230 (1977)
108. В.А.Трофимов. *Z. Chem.*, **26**, 41 (1986)
109. Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов, А.С.Атавин, С.В.Амосова, А.В.Гусаров. *Журн. орг. химии*, **7**, 1780 (1971)
110. А.с. 387982 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28), (1973)
111. В.А.Трофимов. *Sulfur Rep.*, **11**, 207 (1992)
112. V.A.Potapov, S.V.Amosova, V.Yu.Shestakova, A.A.Starkova, A.R.Zhnikin. *Sulfur Lett.*, **21**, 105 (1997)
113. А.с. 568638 СССР; *Бюл. изобрет.*, (30), (1977)
114. В.А.Трофимов, S.V.Amosova, N.K.Gusarova, G.K.Musorin. *Tetrahedron*, **38**, 713 (1982)
115. N.K.Gusarova, A.A.Tatarinova, L.M.Sinegovskaya. *Sulfur Rep.*, **11**, 1 (1991)
116. Б.А.Трофимов, Т.Н.Рахматулина, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева. *Успехи химии*, **60**, 2619 (1991)
117. Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1695 (1998)
118. Б.Г.Сухов, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1172 (2003)
119. С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова. В кн. *Современный органический синтез*. Химия, Москва, 2003. С. 160
120. Б.А.Трофимов, Б.Г.Сухов, С.Ф.Малышева, Н.К.Гусарова. *Катализ в пром-сти*, (4), 18 (2006)
121. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, А.Н.Васильев, М.В.Сигалов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 695 (1979)
122. Пат. 19834654 Германия; *Chem. Abstr.*, **132**, 109750 (2000)
123. А.М.Васильцов. Дис. д-ра хим. наук. ИРХ СО РАН, Иркутск, 2001
124. Е.Ю.Шмидт. Дис. д-ра хим. наук. ИРХ СО РАН, Иркутск, 2005
125. В.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.М.Васильцов, А.В.Афонин. *Mendelev Commun.*, 29 (2000)
126. В.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт, А.М.Васильцов, А.И.Михалева, А.В.Зайцев, Л.В.Морозова, А.Г.Горшков, J.Henkelmann, J.-D.Arndt. *Synthesis*, 2427 (2001)
127. В.А.Трофимов. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **51**, 177 (1990)
128. Б.А.Трофимов, С.Е.Коростова, С.Г.Шевченко, Е.А.Полубенцев, А.И.Михалева. *Журн. орг. химии*, **26**, 1110 (1990)
129. В.А.Трофимов. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 48. Pyrroles. Pt 2*. (Ed. R.A.Jones). Wiley-Interscience, New York, 1992. P. 131
130. В.А.Трофимов, L.V.Sokolyanskaya, R.N.Kudyakova. *Sulfur Lett.*, **18**, 27 (1994)
131. Б.А.Трофимов, А.М.Васильцов, Е.Ю.Шмидт, О.В.Петрова, А.И.Михалева. *Журн. орг. химии*, **30**, 576 (1994)
132. О.В.Петрова, А.И.Михалева, Л.Н.Собенина, Е.Ю.Шмидт, Е.И.Косицына. *Mendelev Commun.*, 162 (1997)
133. О.В.Петрова, А.И.Михалева, Л.Н.Собенина, Е.Ю.Шмидт, Э.И.Косицына. *Журн. орг. химии*, **33**, 1078 (1997)
134. А.М.Васильцов, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.В.Афонин, А.Б.Зайцев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1641 (2001)
135. А.М.Васильцов, А.В.Зайцев, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.В.Афонин. *Mendelev Commun.*, 74 (2001)
136. А.М.Васильцов, А.Б.Зайцев, А.И.Михалева, Е.Ю.Шмидт, А.В.Афонин. *Химия гетероцикл. соединений*, 66 (2002)
137. А.Б.Зайцев. Дис. канд. хим. наук. ИРХ СО РАН, Иркутск, 2003
138. В.А.Трофимов, А.В.Зайцев, Е.Ю.Шмидт, А.М.Васильцов, А.И.Михалева, I.A.Ushakov, A.V.Vashchenko, N.V.Zorina. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3789 (2004)
139. Е.Ю.Шмидт, N.V.Zorina, A.B.Zaitsev, A.I.Mikhaleva, A.M.Vasil'tsov, P.Audebert, G.Clavier, R.Méallet-Renault, R.B.Pansu. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 5489 (2004)
140. A.B.Zaitsev, R.Méallet-Renault, E.Yu.Schmidt, A.I.Mikhaleva, S.Badré, C.Dumas, A.M.Vasil'tsov, N.V.Zorina, R.B.Pansu. *Tetrahedron*, **61**, 2683 (2005)
141. А.М.Васильцов, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, N.V.Zorina, A.B.Zaitsev, O.V.Petrova, L.B.Krivdin, K.B.Petrushenko, I.A.Ushakov, C.Pozo-Conzalo, J.A.Pomposo, H.-J.Grande. *Tetrahedron*, **61**, 7756 (2005)
142. В.А.Трофимов, А.М.Васильцов, Е.Ю.Шмидт, N.V.Zorina, A.V.Afonin, A.I.Mikhaleva, K.B.Petrushenko, I.A.Ushakov, L.B.Krivdin, V.K.Belsky, L.I.Bryukvina. *Eur. J. Org. Chem.*, 4338 (2005)
143. Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, А.М.Васильцов, А.В.Зайцев, N.V.Zorina. *Arkivoc*, (vii), 11 (2005)
144. А.Б.Зайцев, Е.Ю.Шмидт, А.М.Васильцов, А.И.Михалева, А.В.Афонин, И.А.Ушаков. *Химия гетероцикл. соединений*, 839 (2005)
145. А.И.Михалева, Е.Ю.Шмидт. В кн. *Избранные методы синтеза и модификации гетероциклов. Т. 1*. IBS Press, Москва, 2003. С. 349
146. А.Б.Зайцев, Е.Ю.Шмидт, А.М.Васильцов, А.И.Михалева, О.В.Петрова, А.В.Афонин, Н.В.Зорина. *Химия гетероцикл. соединений*, 39 (2006)
147. А.Ф.Пожарский, В.А.Анисимова, Е.Б.Цупак. *Практические работы по химии гетероциклов*. Ростовский университет, Ростов, 1988. С. 159
148. G.P.Bean. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Vol. 48. Pyrroles. Pt 2*. (Ed. R.A.Jones). Wiley-Interscience, New York, 1992. P. 105
149. R.J.Tedeschi. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology. Vol. 1*. Academic Press, San Diego, 1992. P. 27
150. A.Gossauer. In *Methoden der Organischen Chemie. Heterene I. Teil 1. (Houben-Weyl)*. Georg Thieme, Stuttgart; New York, 1994. P. 556
151. M.Puciova, P.Ertl, S.Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 175 (1994)
152. А.В.Варламов, Л.Г.Воскресенский, Т.Н.Борисова, А.И.Чернышев, А.Н.Левов. *Химия гетероцикл. соединений*, 683 (1999)
153. J.Chen, A.Burghart, A.Derecskei-Kovacs, K.Burgess. *J. Org. Chem.*, **65**, 2900 (2000)
154. E.Abele, E.Lukevics. *Heterocycles*, **53**, 2285 (2000)
155. T.L.Gilchrist. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2491 (2001)
156. L.-X.Wang, X.-G.Li, Y.-L.Yang. *React. Funct. Polym.*, **47**, 125 (2001)
157. Э.Абеле, Э.Лукевиц. *Химия гетероцикл. соединений*, 156 (2001)
158. В.А.Трофимов, Е.Ю.Шмидт, А.И.Михалева, N.V.Zorina, I.A.Ushakov, A.V.Afonin, A.M.Vasil'tsov. *Mendelev Commun.*, 40 (2007)
159. Б.А.Трофимов, Л.А.Опарина, Л.Н.Паршина, В.В.Винс, В.И.Лавров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2873 (1989)
160. Б.А.Трофимов, Р.Н.Кудякова, Л.А.Опарина, Л.Н.Паршина, В.В.Винс. *Журн. прикл. химии*, **64**, 873 (1991)
161. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, А.В.Афонин, И.А.Ушаков, В.В.Носырева, В.К.Бельский. *Журн. орг. химии*, **39**, 1430 (2003)
162. В.А.Трофимов, О.А.Тарасова, М.В.Сигалов, А.И.Михалева. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9181 (1995)
163. О.А.Тарасова, Е.Ю.Шмидт, Л.М.Синеговская, О.В.Петрова, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Л.Брандсма, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **35**, 1614 (1999)
164. Б.А.Трофимов, Ю.М.Скворцов, Е.И.Мошевитина, А.Г.Малькина, В.К.Бельский. *Журн. орг. химии*, **25**, 221 (1989)
165. В.А.Трофимов, Ю.М.Скворцов, А.Г.Малькина, А.И.Грица. *Sulfur Lett.*, **11**, 209 (1990)
166. В.А.Трофимов, А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов, В.К.Бельский, Е.И.Мошевитина. *Sulfur Lett.*, **13**, 63 (1991)
167. А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов, Е.И.Мошевитина, В.К.Бельский, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 335 (1992)
168. В.А.Трофимов, L.V.Andriankova, A.G.Mal'kina, A.V.Afonin, T.I.Vakul'skaya. *Sulfur Lett.*, **20**, 23 (1996)
169. А.Г.Малькина, Е.И.Мошевитина, Ю.М.Скворцов, Л.В.Соколянская, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **35**, 1637 (1999)

170. А.Г.Малькина, Р.Н.Кудякова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **37**, 737 (2001)
171. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, О.А.Шемякина, Р.Н.Кудякова, Л.В.Соколянская, Л.М.Синеговская, А.И.Албанов, В.И.Смирнов, О.Н.Кажева, А.Н.Чехлов, О.А.Дьяченко. *Журн. орг. химии*, **41**, 903 (2005)
172. A.G.Mal'kina, O.A.Shemyakina, V.V.Nosyreva, A.I.Albanov, L.V.Klyba, E.R.Zhanchipova, B.A.Trofimov. *Synthesis*, 637 (2006)
173. Ю.М.Скворцов, О.М.Фартышева, А.Г.Малькина, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1689 (1985)
174. Ю.М.Скворцов, О.М.Фартышева, А.Г.Малькина, Э.И.Косицына, Т.В.Кашик, С.М.Пономарева, М.В.Сигалов, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **22**, 255 (1986)
175. Ю.М.Скворцов, А.Г.Малькина, О.М.Фартышева, М.В.Сигалов, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **22**, 260 (1986)
176. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов, Л.В.Соколянская, В.И.Смирнов, Э.И.Косицына. *Докл. АН СССР*, **318**, 1395 (1991)
177. Б.А.Трофимов, А.Г.Малькина, Ю.М.Скворцов, Л.В.Соколянская, В.И.Смирнов, Э.И.Косицына. *Журн. орг. химии*, **28**, 881 (1992)
178. А.Г.Малькина, Л.В.Соколянская, Р.Н.Кудякова, Л.М.Синеговская, А.И.Албанов, О.А.Шемякина, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **41**, 64 (2005)
179. B.A.Trofimov, L.V.Andriyankova, S.A.Zhivet'ev, A.G.Mal'kina, V.K.Voronov. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1093 (2002)
180. B.A.Trofimov, L.V.Andriyankova, S.I.Shaikhudinova, T.I.Kazantseva, A.G.Mal'kina, S.A.Zhivet'ev, A.V.Afonin. *Synthesis*, 853 (2002)
181. L.V.Andriyankova, A.G.Mal'kina, A.V.Afonin, B.A.Trofimov. *Mendeleev Commun.*, 186 (2003)
182. L.V.Andriyankova, A.G.Mal'kina, L.P.Nikitina, K.V.Belyaeva, I.A.Ushakov, A.V.Afonin, M.V.Nikitin, B.A.Trofimov. *Tetrahedron*, **61**, 8031 (2005)
183. B.A.Trofimov, L.V.Andriyankova, R.T.Tlegenov, A.G.Mal'kina, A.V.Afonin, L.N.Ilicheva, L.P.Nikitina. *Mendeleev Commun.*, 33 (2005)
184. B.A.Trofimov, L.V.Andriyankova, A.G.Mal'kina, L.P.Nikitina, A.V.Afonin, I.A.Ushakov, L.M.Sinegovskaya, T.I.Vakul'skaya. *Eur. J. Org. Chem.*, 1581 (2006)
185. B.A.Trofimov, L.V.Andriyankova, A.G.Mal'kina, K.V.Belyaeva, L.P.Nikitina, O.A.Dyachenko, O.N.Kazheva, A.N.Chekhlov, G.V.Shilov, A.V.Afonin, I.A.Ushakov, L.V.Baikalova. *Eur. J. Org. Chem.*, 1018 (2007)
186. A.G.Mal'kina, R.Besten, A.C.H.T.M.Kerk, L.Brandtsma, B.A.Trofimov. *J. Organomet. Chem.*, **493**, 271 (1995)
187. Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **67**, 343 (1997)
188. Б.А.Трофимов, Л.Брандсма, С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 884 (1997)
189. B.A.Trofimov. *J. Heterocycl. Chem.*, **36**, 1469 (1999)
190. S.N.Arbusova, L.Brandtsma, N.K.Gusarova, M.V.Nikitin, B.A.Trofimov. *Mendeleev Commun.*, 66 (2000)
191. L.Brandtsma, N.A.Nedolya, O.A.Tarasova, B.A.Trofimov. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (2000)
192. L.Brandtsma, N.A.Nedolya. *Synthesis*, 735 (2004)
193. Н.А.Недоля, Л.Брандсма, Б.А.Трофимов. *Докл. АН*, **350**, 68 (1996)
194. Л.Брандсма, Н.А.Недоля, Р.-Ж.Ланг, Б.А.Трофимов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 3024 (1996)
195. Н.А.Недоля, Р.-Ж.Ланг, Л.Брандсма, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **33**, 87 (1997)
196. Н.А.Недоля, Л.Брандсма, Р.-Ж.Ланг, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **33**, 637 (1997)
197. Н.А.Недоля, Л.Брандсма, Р.-Ж.Ланг, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **33**, 1437 (1997)
198. Л.Брандсма, Н.А.Недоля, Р.-Ж.Ланг, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 571 (1997)
199. Л.Брандсма, Н.А.Недоля, В.Херма, А.С.Х.Т.М.Керк, Е.Т.Х.Г.Лутз, Р.-Ж.Ланг, А.В.Афонин, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 572 (1997)
200. Л.Брандсма, Н.А.Недоля, О.А.Тарасова, Л.В.Клыба, Л.М.Синеговская, Б.А.Трофимов. *Докл. АН*, **357**, 350 (1997)
201. L.Brandtsma, N.A.Nedolya, H.D.Verkruijsse, N.L.Owen, L.Du, B.A.Trofimov. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6905 (1997)
202. O.A.Tarasova, N.A.Nedolya, V.Yu.Vvedensky, L.Brandtsma, B.A.Trofimov. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7241 (1997)
203. Л.Брандсма, Н.А.Недоля, О.А.Тарасова, Л.В.Клыба, Л.М.Синеговская, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **35**, 953 (1999)
204. L.Brandtsma, N.A.Nedolya, B.A.Trofimov. *Eur. J. Org. Chem.*, 2663 (1999)
205. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, Л.В.Морозова. *Успехи химии*, **54**, 1034 (1985)
206. B.A.Trofimov. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **95–96**, 145 (1994)
207. B.A.Trofimov, M.V.Sigalov. *Main Group Chem. News*, **6**, 30 (1998)
208. Б.А.Трофимов. В кн. *Химия и биологическая активность синтетических и природных соединений. Кислород- и серусодержащие гетероциклы. Т. 1*. IBS Press, Москва, 2003. С. 119
209. Б.А.Трофимов, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, М.П.Сергеева, Н.И.Голованова, Р.И.Половникова, А.Н.Вавилова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1176 (1992)
210. B.A.Trofimov, L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, M.P.Sergeeva, R.I.Polovnikova. *Sulfur Lett.*, **15**, 219 (1992)
211. Л.Н.Собенина, Л.Е.Протасова, М.П.Сергеева, О.В.Петрова, Т.Н.Аксаментова, О.Б.Козырева, Р.И.Половникова, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 47 (1995)
212. B.A.Trofimov, L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, A.P.Demenev, O.A.Tarasova, I.A.Ushakov, S.V.Zinchenko. *Tetrahedron*, **56**, 7325 (2000)
213. Б.А.Трофимов, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, М.П.Сергеева, Н.И.Голованова. *Журн. орг. химии*, **28**, 1766 (1992)
214. L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, M.P.Sergeeva, O.V.Petrova, T.N.Aksamentova, O.B.Kozyreva, D.-S.D.Toryashinova, B.A.Trofimov. *Tetrahedron*, **51**, 4223 (1995)
215. B.A.Trofimov, A.P.Demenev, L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, O.A.Tarasova. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3501 (2003)
216. A.P.Demenev, L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, B.A.Trofimov. *Sulfur Lett.*, **26**, 95 (2003)
217. Б.А.Трофимов, Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, М.П.Сергеева, М.В.Сигалов, Н.И.Голованова. *Химия гетероцикл. соединений*, 998 (1992)
218. Л.И.Собенина, А.И.Михалева, М.П.Сергеева, Д.-С.Д.Торяшинова, О.Б.Козырева, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 919 (1996)
219. L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, D.-S.D.Toryashinova, O.B.Kozyreva, B.A.Trofimov. *Sulfur Lett.*, **20**, 205 (1997)
220. Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 418 (1995)
221. L.N.Sobenina, A.I.Mikhaleva, D.-S.D.Toryashinova, B.A.Trofimov. *Sulfur Lett.*, **20**, 9 (1996)
222. Л.Н.Собенина, А.И.Михалева, Б.А.Трофимов. *Рос. хим. журн.*, **49** (6), 97 (2005)
223. B.A.Trofimov, O.V.Petrova, L.N.Sobenina, V.N.Drichkov, A.I.Mikhaleva, I.A.Ushakov, O.A.Tarasova, O.N.Kazheva, A.N.Chekhlov, O.A.Dyachenko. *Tetrahedron*, **62**, 4146 (2006)
224. B.A.Trofimov, O.V.Petrova, L.N.Sobenina, I.A.Ushakov, A.I.Mikhaleva, Yu.Yu.Rusakov, L.B.Krivdin. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3645 (2006)
225. B.A.Trofimov, E.Yu.Schmidt, A.I.Mikhaleva, A.M.Vasil'tsov, A.B.Zaitsev, N.S.Smolyanina, E.Yu.Senotrusova, A.V.Afonin, I.A.Ushakov, K.B.Petrushenko, O.N.Kazheva, O.A.Dyachenko, V.V.Smirnov, A.F.Schmidt, M.V.Markova, L.V.Morozova. *Eur. J. Org. Chem.*, 4021 (2006)
226. Yu.Yu.Rusakov, L.B.Krivdin, E.Yu.Senotrusova, E.Yu.Schmidt, A.M.Vasil'tsov, A.I.Mikhaleva, B.A.Trofimov, O.A.Dyachenko, A.N.Chekhlov, O.N.Kazheva. *Magn. Reson. Chem.*, **45**, 142 (2007)
227. A.I.Mikhaleva, A.B.Zaitsev, A.V.Ivanov, E.Yu.Schmidt, A.M.Vasil'tsov, B.A.Trofimov. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 3693 (2006)
228. A.M.Vasil'tsov, A.V.Ivanov, I.A.Ushakov, A.I.Mikhaleva, B.A.Trofimov. *Synthesis*, 452 (2007)
229. B.G.Sukhov, S.F.Malyшева, T.I.Vakul'skaya, V.V.Tirsky, E.F.Martynovich, Yu.V.Smetannikov, N.P.Tarasova. *Arkhivoc*, (xiii), 196 (2003)

230. B.A.Trofimov, L.Brandsma, S.N.Arbuzova, S.F.Malysheva, N.K.Gusarova. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7647 (1994)
231. S.N.Arbuzova, L.Brandsma, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **113**, 575 (1994)
232. L.Brandsma, N.K.Gusarova, A.V.Gusarov, H.D.Verkruijsse, B.A.Trofimov. *Synth. Commun.*, **24**, 3219 (1994)
233. L.Brandsma, J.A.Doorn, R.-J.Lang, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. *Mendeleev Commun.*, 14 (1995)
234. B.A.Trofimov, N.K.Gusarova, L.Brandsma. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **109–110**, 601 (1996)
235. С.Н.Арбузова, Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, Л.Брандсма, А.И.Албанов, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **66**, 56 (1996)
236. Б.А.Трофимов, С.И.Шайхудинова, В.И.Дмитриев, К.В.Непомнящих, Т.И.Казанцева, Н.К.Гусарова. *Журн. общ. химии*, **70**, 43 (2000)
237. Н.К.Гусарова, С.И.Шайхудинова, Т.И.Казанцева, С.Ф.Малышева, Б.Г.Сухов, Н.А.Белогорлова, В.И.Дмитриев, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **72**, 399 (2002)
238. N.K.Gusarova, M.V.Bogdanova, N.I.Ivanova, N.A.Chernysheva, B.G.Sukhov, L.M.Sinegovskaya, O.N.Kazheva, G.G.Alexandrov, O.A.D'yachenko, B.A.Trofimov. *Synthesis*, 3103 (2005)
239. Б.Г.Сухов, Н.К.Гусарова, Н.И.Иванова, М.В.Богданова, О.Н.Кажева, Г.Г.Александров, О.А.Дьяченко, Л.М.Синеговская, С.Ф.Малышева, Б.А.Трофимов. *Журн. структ. химии*, **46**, 1103 (2005)
240. S.N.Arbuzova, N.K.Gusarova, B.A.Trofimov. *Arkivoc*, (v), 12 (2006)
241. Н.К.Гусарова, С.Ф.Малышева, С.Н.Арбузова, Л.Брандсма, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **64**, 2062 (1994)
242. B.A.Trofimov, N.K.Gusarova, S.N.Arbuzova, S.F.Malysheva, R.Besten, L.Brandsma. *Synthesis*, 387 (1995)
243. N.Gusarova, L.Brandsma, S.Malysheva, S.Arbuzova, B.Trofimov. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **111**, 174 (1996)
244. С.Ф.Малышева, Б.Г.Сухов, Л.И.Ларина, Н.А.Белогорлова, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **71**, 2012 (2001)
245. N.K.Gusarova, S.I.Shaikhudinova, S.N.Arbuzova, T.I.Vakul'skaya, B.G.Sukhov, L.M.Sinegovskaya, M.V.Nikitin, A.G.Mal'kina, N.A.Chernysheva, B.A.Trofimov. *Tetrahedron*, **59**, 4789 (2003)
246. B.A.Trofimov, S.N.Arbuzova, A.G.Mal'kina, N.K.Gusarova, S.F.Malysheva, M.V.Nikitin, T.I.Vakul'skaya. *Mendeleev Commun.*, 163 (1999)
247. С.Н.Арбузова, С.И.Шайхудинова, Н.К.Гусарова, М.В.Никитин, А.Г.Малькина, Б.Г.Сухов, М.В.Богданова, Б.А.Трофимов. *Журн. общ. химии*, **75**, 552 (2005)
248. Б.А.Трофимов, Б.Г.Сухов, С.Ф.Малышева, Н.А.Белогорлова, С.Н.Арбузова, С.П.Тунник, Н.К.Гусарова. *Журн. орг. химии*, **40**, 138 (2004)
249. S.N.Arbuzova, N.K.Gusarova, M.V.Bogdanova, N.I.Ivanova, I.A.Ushakov, A.G.Mal'kina, B.A.Trofimov. *Mendeleev Commun.*, 183 (2005)
250. M.G.Voronkov, O.G.Yarosh, G.Yu.Turkina, V.Yu.Vitkovskii, A.I.Albanov. *J. Organomet. Chem.*, **389**, 1 (1990)
251. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, В.К.Роман, А.И.Албанов. *Металлоорг. химия*, **3**, 1423 (1990)
252. Ю.Э.Овчинников, В.А.Игонин, И.А.Замаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Г.Ю.Туркина. *Журн. структ. химии*, **32**, 116 (1991)
253. Ю.Э.Овчинников, В.А.Игонин, И.А.Замаев, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Г.Ю.Туркина, Т.М.Орлова. *Металлоорг. химия*, **4**, 1011 (1991)
254. M.Voronkov, O.Yarosh, L.Zhilitskaya. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **65**, 33 (1992)
255. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, Т.М.Орлова. *Металлоорг. химия*, **5**, 1280 (1992)
256. Ю.Э.Овчинников, Ю.Т.Стручков, О.Г.Ярош, Г.Ю.Туркина, М.Г.Воронков. *Журн. структ. химии*, **34**, 139 (1993)
257. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, В.Ю.Витковский. *Металлоорг. химия*, **6**, 77 (1993)
258. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **64**, 281 (1994)
259. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **64**, 1801 (1994)
260. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов, Т.Д.Бурнашова, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **65**, 609 (1995)
261. О.Г.Ярош, М.Г.Воронков, Э.И.Бродская. *Успехи химии*, **64**, 896 (1995)
262. М.Г.Воронков, Л.В.Жилицкая, О.Г.Ярош, А.И.Албанов, Л.В.Клыба. *Журн. общ. химии*, **67**, 2006 (1997)
263. Л.В.Жилицкая, О.Г.Ярош, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, Т.Д.Бурнашова, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **69**, 1456 (1999)
264. М.Г.Воронков, О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, А.И.Албанов. *Журн. общ. химии*, **70**, 1650 (2000)
265. М.Г.Воронков, Л.В.Жилицкая, О.Г.Ярош, Т.Д.Бурнашова, А.И.Албанов, Л.В.Клыба. *Журн. общ. химии*, **71**, 578 (2001)
266. О.Г.Ярош, В.В.Быстрова, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **71**, 1974 (2001)
267. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, Н.К.Ярош, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **73**, 1645 (2003)
268. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, Н.К.Ярош, А.И.Албанов, Л.В.Клыба, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **74**, 1282 (2004)
269. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, Н.К.Ярош, Е.Е.Истомина, А.И.Албанов, Ю.А.Чувашев, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **74**, 1612 (2004)
270. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, Е.Е.Истомина, Н.К.Ярош, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **75**, 1157 (2005)
271. О.Г.Ярош, Л.В.Жилицкая, Н.К.Ярош, А.И.Албанов, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **75**, 1299 (2005)
272. Л.В.Жилицкая, Е.Е.Истомина, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **76**, 1315 (2006)
273. Л.В.Жилицкая, Е.Е.Истомина, Н.К.Ярош, М.Г.Воронков, А.И.Албанов, О.Г.Ярош. *Журн. общ. химии*, **76**, 1952 (2006)
274. В.А.Потапов, С.В.Амосова, О.В.Белозерова, А.И.Албанов, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 633 (2003)
275. В.А.Потапов, С.В.Амосова, О.В.Белозерова, А.И.Албанов, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 634 (2003)
276. Л.В.Клыба, С.В.Амосова, О.В.Белозерова, В.А.Потапов, Е.Р.Жанчипова, О.Г.Ярош, М.Г.Воронков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 639 (2005)
277. О.В.Белозерова. Дис. канд. хим. наук. ИРХ СО РАН, Иркутск, 2006
278. М.М.Демина, А.А.Великанов, А.С.Медведева, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **63**, 2274 (1993)
279. А.С.Медведева, В.В.Новокшенов, М.М.Демина, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **64**, 1224 (1994)
280. В.В.Новокшенов, А.С.Медведева, М.М.Демина, Л.В.Шерстянникова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **32**, 1828 (1996)
281. M.M.Demina, A.A.Velikanov, A.S.Medvedeva, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **553**, 129 (1998)
282. A.S.Medvedeva, V.V.Novokshonov, M.M.Demina, M.G.Voronkov. *J. Organomet. Chem.*, **553**, 481 (1998)
283. А.С.Медведева, И.А.Язовцев, Л.П.Сафронова, М.М.Демина. *Журн. орг. химии*, **34**, 141 (1998)
284. А.С.Медведева, В.В.Новокшенов. *Журн. орг. химии*, **34**, 1412 (1998)
285. В.В.Новокшенов, А.С.Медведева, А.В.Мареев. *Журн. орг. химии*, **37**, 626 (2001)
286. A.S.Medvedeva, A.V.Mareev, A.I.Borisova, A.V.Afonin. *Arkivoc*, (xiii), 157 (2003)
287. A.V.Mareev, A.S.Medvedeva, A.V.Khatashkeev, A.V.Afonin. *Mendeleev Commun.*, 263 (2005)
288. А.С.Медведева. *Журн. орг. химии*, **32**, 289 (1996)
289. A.S.Medvedeva, M.M.Demina, P.S.Novopashin, G.I.Sarapulova, A.V.Afonin. *Mendeleev Commun.*, 110 (2002)
290. N.K.Gusarova, A.M.Reutsikaya, N.I.Ivanova, A.S.Medvedeva, M.M.Demina, P.S.Novopashin, A.V.Afonin, A.I.Albanov, B.A.Trofimov. *J. Organomet. Chem.*, **659**, 172 (2002)
291. А.С.Медведева, В.В.Новокшенов, А.В.Мареев, А.И.Борисова. *Журн. орг. химии*, **39**, 368 (2003)
292. М.М.Демина, П.С.Новопашин, Г.И.Сарапулова, Л.И.Ларина, А.С.Смолин, В.С.Фундаменский, А.А.Кашаев, А.С.Медведева. *Журн. орг. химии*, **40**, 1852 (2004)

293. А.С.Медведева, А.В.Мареев, А.В.Афонин, И.А.Ушаков. *Журн. орг. химии*, **41**, 478 (2005)
294. А.В.Мареев, А.В.Тихонов, А.В.Афонин, И.А.Ушаков, А.С.Медведева. *Журн. орг. химии*, **41**, 1425 (2005)
295. А.С.Медведева, А.В.Хаташкеев, А.В.Мареев, А.В.Афонин, И.А.Ушаков. *Журн. орг. химии*, **41**, 1740 (2005)
296. N.K.Gusarova, N.I.Ivanova, N.A.Kononova, V.G.Sukhov, L.V.Balkalova, L.M.Sinegovskaya, D.V.Pavlov, B.A.Trofimov. *Synthesis*, 4159 (2006)
297. М.М.Демина, П.С.Новопашин, Т.В.Конькова, Г.И.Сарапулова, А.В.Афонин, А.С.Медведева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1697 (2006)
298. В.В.Новокшионов, И.А.Новокшионова, И.А.Ушаков, А.С.Медведева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1734 (2006)
299. Пат. 1504968 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21), (1994)
300. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева, Е.П.Вялых, Л.М.Синеговская, Н.К.Гусарова. *Журн. орг. химии*, **34**, 507 (1998)
301. Б.А.Трофимов, С.Ф.Малышева. *Наука — производству*, (6), 12 (2003)
302. А.с. 1129208 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), (1984)
303. В.К.Станкевич, Л.Е.Белозеров, Б.Ф.Кухарев, Б.А.Трофимов. *Наука — производству*, (1), 19 (2004)
304. Б.А.Трофимов, В.И.Лавров, Л.Н.Паршина, В.Н.Алеканкин, В.К.Станкевич, В.И.Григоренко. *Журн. орг. химии*, **18**, 528 (1982)
305. Б.А.Трофимов, О.В.Высоцкая, Л.А.Опарина, Л.Н.Паршина, Н.К.Гусарова. *Наука — производству*, (6), 16 (2003)
306. Л.Т.Строганова, С.А.Большакова, Т.Н.Тужилкова, С.В.Амосова, Н.И.Иванова, О.А.Тарасова, М.Л.Альперт. *Хим.-фарм. журн.*, **24** (2), 143 (1990)
307. А.М.Васильцов, Б.А.Трофимов, С.В.Амосова, В.К.Станкевич, И.С.Жихарев, В.В.Кузин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 127 (1982)
308. N.K.Gusarova, M.G.Voronkov, B.A.Trofimov. *Sulfur Rep.*, **9**, 95 (1989)
309. Н.А.Чернышева, Н.К.Гусарова, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **36**, 11 (2000)
310. А.И.Михалева, Б.А.Трофимов, А.Н.Васильев, П.М.Алхименков, И.С.Жихарев, Л.И.Синева, Н.П.Васильев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 150 (1981)
311. А.И.Михалева, А.М.Васильцов, Л.Н.Собенина, В.К.Станкевич, Б.А.Трофимов. *Наука — производству*, (6), 27 (2003)
312. Б.А.Трофимов, Л.А.Опарина, В.И.Лавров, Л.Н.Паршина. *Журн. орг. химии*, **31**, 647 (1995)
313. Пат. 6504064 США; *Chem. Abstr.*, **136**, 69592 (2002)
314. Б.А.Трофимов, Л.Н.Паршина, Л.А.Опарина. *Наука — производству*, (6), 2 (2003)
315. Пат. 1832674 РФ; *Бюл. изобрет.*, (6), (1995)
316. Пат. 1536761 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21), (1994)
317. А.И.Михалева, А.М.Васильцов, Л.Н.Собенина, В.К.Станкевич, Б.А.Трофимов. *Техника машиностроения. Химия*, (4), 42 (2004)
318. Пат. 2059597 РФ; *Бюл. изобрет.*, (13), (1996)
319. А.И.Михалева, А.М.Васильцов, Л.Н.Собенина, В.К.Станкевич, Б.А.Трофимов. *Наука — производству*, (6), 28 (2003)
320. А.И.Михалева, А.М.Васильцов, Л.Н.Собенина, В.К.Станкевич, Б.А.Трофимов. *Наука — производству*, (6), 18 (2003)
321. В.И.Лавров, Л.А.Опарина, Л.Н.Паршина, В.В.Винс, Б.А.Трофимов. *Журн. прикл. химии*, 835 (1990)
322. M.Son, Q.Shi, G.Huang, Y.Liang, Y.Ma. *Synthesis*, 2482 (2005)
323. Z.-J.Han, R.Wang, Y.-F.Zhou, L.Liu. *Eur. J. Org. Chem.*, 934 (2005)
324. Y.-F.Kang, L.Lie, R.Wang, Y.-F.Zhou, W.-J.Yan. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 393 (2005)
325. M.Yamashita, K.Yamada, K.Tomioka. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1649 (2005)
326. M.Ni, R.Wang, Z.-J.Ban, B.Mao, C.-S.Da, L.Lie, C.Chen. *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1656 (2005)
327. P.G.Cozzi, J.Rudolph, C.Bolm, P.-O.Norrby, C.Tomasini. *J. Org. Chem.*, **70**, 5733 (2005)
328. S.Xue, Q.-F.Zhou, L.-Z.Li, Q.-X.Guo. *Synlett*, 2990 (2005)
329. T.Weil, P.R.Schreiner. *Eur. J. Org. Chem.*, 2213 (2005)
330. S.Guillarme, K.Plé, A.Banchet, A.Liard, A.Haudrechy. *Chem. Rev.*, **106**, 2355 (2006)
331. A.Heutling, R.Severin, S.Doye. *Synthesis*, 1200 (2005)
332. A.Heutling, F.Pohlki, I.Bytschkov, S.Doye. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 2951 (2005)
333. T.Shimada, G.B.Bajracharya, Y.Yamamoto. *Eur. J. Org. Chem.*, 59 (2005)
334. J.-S.Herrmann, P.W.Roesky, S.Blechert. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 7794 (2005)
335. K.Marcsekova, B.Wegener, S.Doye. *Eur. J. Org. Chem.*, 4843 (2005)
336. A.Tillack, V.Khedkar, H.Jiao, M.Beller. *Eur. J. Org. Chem.*, 5001 (2005)
337. C.Peppe, E.S.Lang, G.N.Ledesma, L.B.de Castro, O.S.D.Barros, P.de Azevedo Mello. *Synlett*, 3091 (2005)
338. R.P.Hsung, C.A.Zifcsak, L.-L.Wei, C.J.Douglas, H.Xiong, J.A.Mulder. *Org. Lett.*, **1**, 1237 (1999)
339. L.L.Wei, J.A.Mulder, H.Xiong, C.A.Zifcsak, C.J.Douglas, R.P.Hsung. *Tetrahedron*, **57**, 459 (2001)
340. I.Fernandez, M.I.Monterde, J.Plumet. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6029 (2005)
341. I.A.Balova, V.N.Sorokoumov, S.N.Morozkina, O.V.Vinogradova, D.W.Knight, S.F.Vasilevsky. *Eur. J. Org. Chem.*, 882 (2005)
342. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. (Eds A.de Meijere, F.Diederich). Wiley-VCH, Weinheim, 2004
343. И.А.Маретина, Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **75**, 913 (2006)
344. S.P.McIlroy, E.Clo, L.Nikolajsen, P.K.Frederiksen, C.B.Nielsen, K.V.Mikkelsen, K.V.Gothelf, P.R.Ogilby. *J. Org. Chem.*, **70**, 1134 (2005)
345. J.W.Y.Lam, B.Z.Tang. *Acc. Chem. Res.*, **38**, 745 (2005)
346. E.H.van Dijk, D.J.T.Myles, M.H.van der Veen, J.C.Hummelen. *Org. Lett.*, **8**, 2333 (2006)
347. K.Li, Q.Wang. *Chem. Commun.*, 4786 (2005)

ACETYLENE: NEW POSSIBILITIES OF CLASSICAL REACTIONS

B.A.Trofimov, N.K.Gusarova

*A.E.Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Russian Federation, Fax +7(3952)419–346*

The latest results in the field of classical reactions of acetylene are analysed. The attention is focused on the reactions catalysed by strong bases (vinylation, alkynol synthesis, acetylene-allene isomerisation) are related syntheses.

Bibliography — 347 references.

Received 3rd April 2007