

УДК 547.316.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.И.Шатирова

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 г.Сутгайыт, ул.С.Вургуна,124; e-mail: mshatirova@mail.ru

Анализированы и систематизированы литературные материалы в области синтеза и изучения свойств аллилацетиленовых соединений. Показано, что они являются весьма реакционноспособными соединениями и могут использоваться в тонком органическом синтезе для получения практически полезных соединений. Аллилацетилен и его производные в качестве синтона могут использоваться для получения циклических, полихлорциклических, гетероциклических полифункциональных органических и элементоорганических соединений с различными функциональными группами. На основе аллилацетиленовых соединений можно синтезировать природные органические вещества, которые обладают биологически активными свойствами.

Ключевые слова: аллилацетилен, синтон, гетероциклические органические соединения, полихлорциклические соединения.

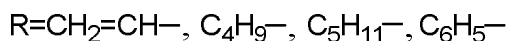
Известно, что соединения, содержащие ацетиленовую связь, играют большую роль в синтезе ениновых (винилацетилен, аллилацетилен), диеновых (1,3- и 1,4-диацетилены), полиениновых систем, которые входят в молекулы многих природных биологически активных веществ

[1-6]. Химия винилацетилена и его производных систематически изучена И.Н.Назаровым и его сотрудниками [7]. Исследования в области химии ениновых соединений являются одним из перспективных направлений органической химии [8].

Синтез аллилацетиленовых соединений

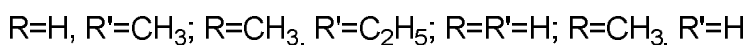
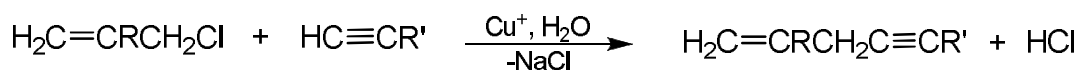
Известно, что первым представителем несопряженных енинов является аллилацетилен, который используется для получения физиологически активных оксазола и поликетонов [9]. Авторами показано, что различные производные

аллилацетилена получены с высокими выходами из соответствующих монозамещенных ацетиленов (гриньяровский реагент) и аллилбромидов, с использованием хлористой меди в качестве катализатора:

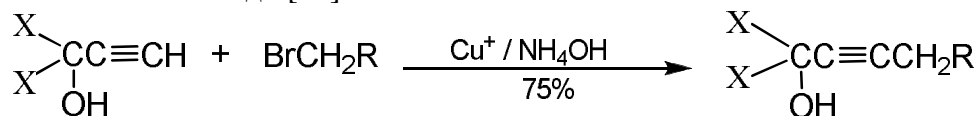


Авторы [10] получили α -ацетиленовые и γ -этиленовые спирты взаимодействием хлористого и бромистого аллила или хлористого пропаргила (и их

алкилированных производных) с ацетилендами пропаргилового спирта или метилбутинола. Реакцию проводили в водном растворе хлористого аммония:



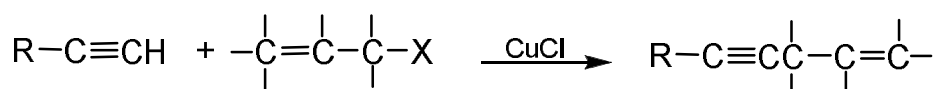
Аналогичным образом конденсировали аллил- и пропаргилбромиды с алкинами-1 в присутствии 1-2% соли меди [11]:



Показано, что алкинолы легко вступают в реакцию этого типа вследствие хорошей растворимости собственной и Cu^1 -производных; однако при этом следует учитывать и благоприятные возможности для образования промежуточного комплекса. В рассматриваемой реакции наиболее эффективным агентом является водный аммиак, растворяющий (в виде $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+\text{X}^-$) соли, повышающий их активность по отношению к

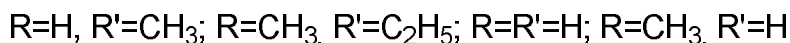
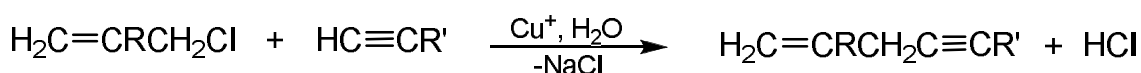
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$, связывающий NH_3 и, по-видимому, играющий в процессе специфическую роль, которую ни пиридин, ни триэтиламин выполнить не могут.

В работах [12-14] показано, что синтез енинов проводят при контролируемой величине pH (7-9), чтобы избежать гидролиза галогенпроизводного. Умеренные выходы енинов значительно повышаются при использовании алкинолов и каталитических количеств солей Cu^1 :



Известен [15] способ получения аллилзамещенных ацетиленов (выходы 60-70%) путем конденсации монозамещенных

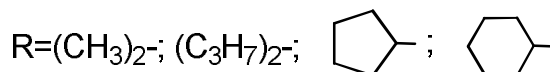
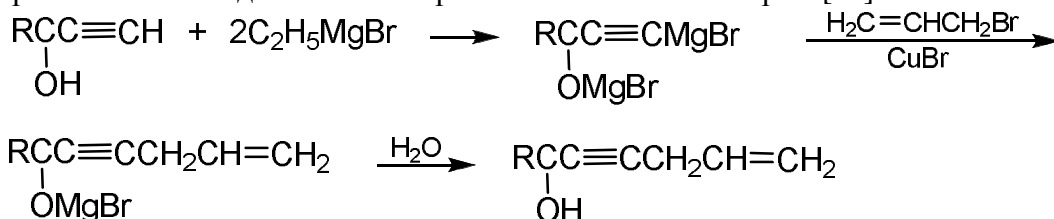
ацетиленов с аллильными галогенидами в присутствии медных (Cu^+) солей. В качестве растворителя использован водно-спиртовой раствор хлористого натрия:



В апротонных растворителях хлористый аллил стехиометрически взаимодействует с органоацетиленидами меди. Такая конденсация проведена в кипящем ДМФ (выход продуктов 40 %) [16]. При $\text{R}=\text{Ph}$ реакция легко протекает за несколько минут при 240°C в нитробензоле (выход 83%) [17]. С ацетиленидом пропаргилового спирта были получены гепт-5-ен-2-ин-1-ол и 5-метилгепт-6-ен-2-ин-1-ол [18,19]. При $70-80^\circ\text{C}$ и продолжительности реакции 7-8

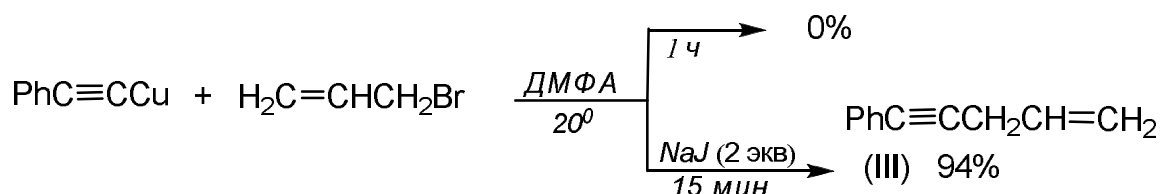
часов, выходы составляли от 29 до 90%. Чтобы ацетиленид прореагировал полностью, необходим большой избыток (до 100 %) галоидного аллила. В присутствии каталитического количества медного порошка реакции проходят в течение 5-15 минут. Очень легко и с большими выходами эти реакции идут в жидком аммиаке при -33°C . Взаимодействием бромистого аллила с ацетиленовыми магниорганическими соединениями в присутствии

однобромистой меди синтезированы ениновые спирты [20] по схеме:



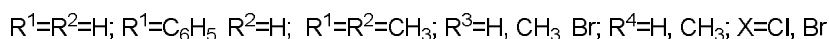
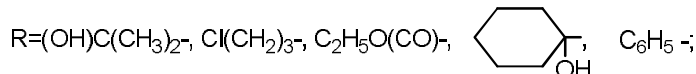
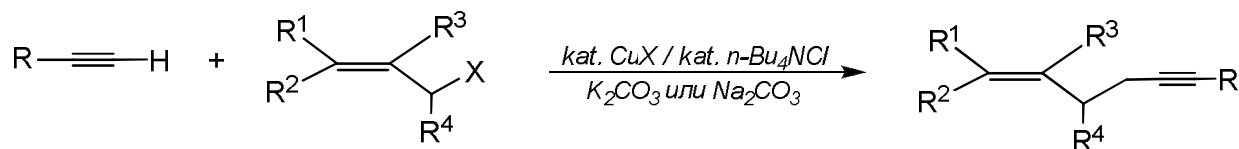
В последние годы И.П.Белецкая с сотрудниками проводит систематические исследования [21-23] в области ениновых соединений. Найдено, что использование J в качестве нуклеофильного катализатора позволяет проводить реакции ацетиленов

с аллилгалогенидами в чрезвычайно мягких условиях (фенилацетиленид-I) с аллилбромидом(II) в присутствии 2 экв. NaJ при ~ 20⁰C уже через 15 мин с выходом 94% образуется аллил(фенил)-ацетилен (III):



Авторы [24,25] предложили метод получения ряда аллилацетиленовых карбинолов взаимодействием аллилгалогенидов с монозамещенными карбинолами с исполь-

зованием каталитических количеств однохлористой (или однобромистой) меди, н-тетрабутиламмоний хлористого и калий (или натрий) карбоната:



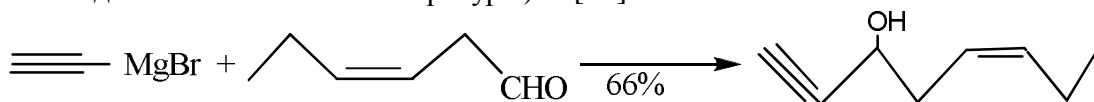
Был разработан метод получения ениновых соединений [26] взаимодействием триметилсиллфенилацетилена с аллилгалогенидами в растворе диметил-

формамида (Cl, Br, J) в присутствии KF и Cu₂J₂. Молярное соотношение реагирующих веществ 1:1; 5:1; 2:1,5 соответственно:

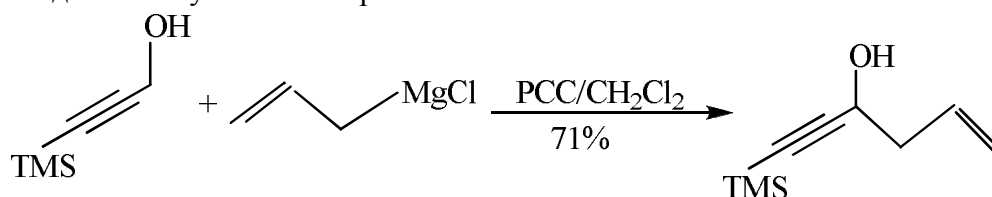


Авторами показано, что при взаимодействии реактива Июича с непредельными альдегидами в среде ТГФ (от 0⁰C до комнатной температуры)

образуются соответствующие ениновые спирты, которые в свою очередь приводят к получению 17-isoLeoglandin E₄ и C₂₂-PGF [27]:



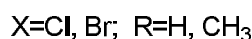
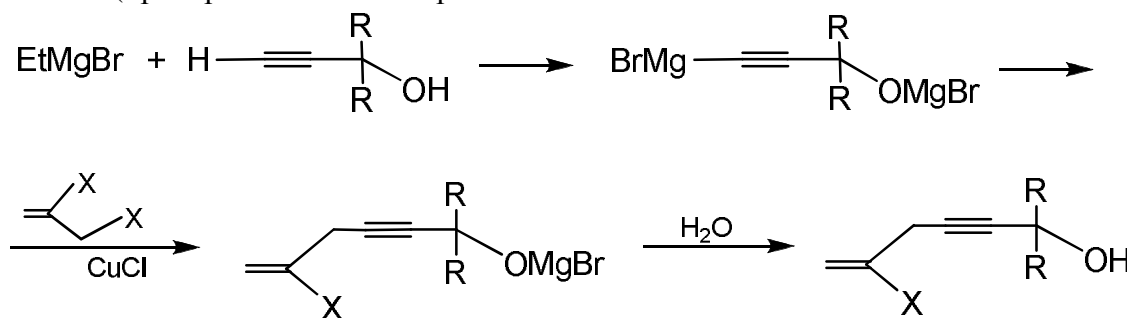
С использованием триметилсилил-производного ацетилена и алкенил-галогенида в условиях различных



каталитических систем показана возможность синтеза ениновых спиртов [28]:

В последние годы опубликован ряд работ [29-32], связанных с разработкой методов синтеза аллилацетиленовых соединений и изучением закономерности реакции. С этой целью проведены исследования по изучению взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с моно- и дигалогенидами аллильного типа в различных условиях [33-37]. В результате проведенных работ установлено, что при взаимодействии 2,3-дихлор(бром)пропена-1 с соответствующими ацетиленовыми спиртами (пропаргиловый спирт и

диметилэтинилкарбинол) в присутствии EtMgBr/CuCl в среде диэтилового эфира, образуются соответствующие 2-хлор(бром)замещенные аллилацетиленовые спирты с выходами 10-25 %. При проведении этой реакции в среде тетрагидрофурана удастся повысить выход целовых спиртов до 30 %. При проведении реакции в присутствии EtMgBr/CuCl с третичными ацетиленовыми карбинолами выход соответствующих карбинолов уменьшается до 5-10 % [33,34]:

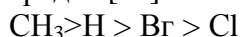


В отличие от вышеуказанного метода, синтез хлор(бром)содержащих аллилацетиленовых карбинолов с высокими выходами осуществлен при взаимодействии монозамещенных ацетиленовых спиртов с 2,3-дихлор- (бром)пропен-1-ом в присутствии однохлористой меди и насыщенного водного раствора хлористого аммония в атмосфере азота при 45-55⁰С. Следует отметить, что с целью сравнительного изучения этой реакции также был осуществлен ряд синтезов с 2-замещенными и незамещенными моно- и дигалогенидами [35,36]. При этом, первичные аллилацетиленовые спирты образуются с выходами от 10 до 20%, а

третичные аллилацетиленовые карбинолы от 70 до 80% соответственно.

С целью выявления относительной реакционной способности алкенилгалогенидов в реакции нуклеофильного замещения диметилэтинилкарбинола, изучены кинетические закономерности этих реакций [36]. Были выбраны галогениды аллильного типа, не имеющие геометрических изомеров и не способные к аллильной перегруппировке, что позволяет однозначно судить об изменении их реакционной способности в зависимости от природы заместителей, находящихся у второго углеродного атома аллилгалогенида. Кинетика рассматриваемых реакций изучена с помощью газожид-

костной хроматографии (температурный интервал 35-55⁰С, рН 7-9, мольное соотношение алкенилгалогениды – диметилэтинилкарбинол – 1:1). Из полученных экспериментальных данных выявлено, что электронодонорные заместители по сравнению с электроноакцепторными в алкенилгалогенидах повышают их реакционную способность, очевидно, вследствие влияния относительной электроотрицательности группы или атома, находящихся у второго углеродного атома (С¹=С²-С³) аллилгалогенида. С уменьшением относительной электроотрицательности заместителей скорость реакции увеличивается в следующем порядке [36]:

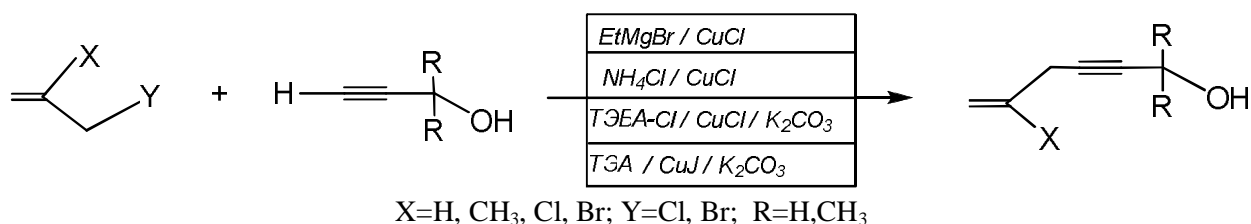


Эти данные свидетельствуют о том, что моно- и дибромпроизводные пропена обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с соответствующими дихлорпроизводными. Кроме того, моногалогенпроизводные пропена проявляют более высокую активность в изученной реакции, чем дигалогенпроизводные. Изменение реакционной способности моно- и дигалогенпроизводных пропена обусловлено как электронными, так и стерическими эффектами заместителей.

Исследования показали, что при проведении реакции в присутствии каталитических количеств однобромистой

меди, триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА-Cl) и избытка основания (K₂CO₃ или Na₂CO₃) образуются первичные аллилацетиленовые спирты с выходом до 60%, а третичные аллилацетиленовые карбинолы до 40%. Реакция протекает в диметилформамиде при температуре 20-30⁰С в течение 8-10 часов [34,36]:

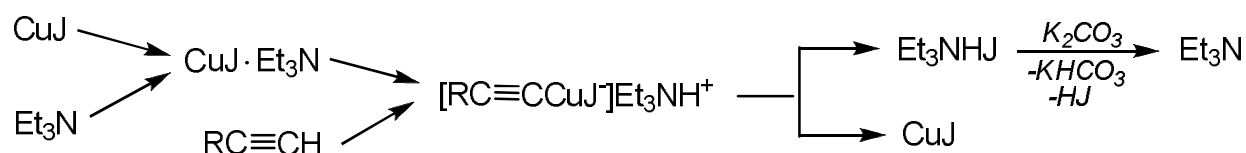
Авторы [37] показали, что использование EtMgBr/CuCl, NH₄Cl/CuCl и ТЭБА-Cl/ CuCl/K₂CO₃ каталитических комплексов в реакциях взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с алкенилгалогенидами не является универсальным для получения аллилацетиленовых спиртов с высокими выходами. В продолжение исследований в этом направлении изучено взаимодействие монозамещенных ацетиленовых спиртов с галогенидами аллильного типа в присутствии триэтиламина, избытка полуиодистой меди и K₂CO₃ в диметилформамиде (ДМФ). Установлено, что выход соответствующих первичных аллилацетиленовых спиртов составляет 75-85%, а третичных 74-82%. Авторами [36,37] установлено, что из сравнения изученных методов, в которых используется триэтиламин и поташ, является универсальным для получения всех вышеуказанных замещенных и незамещенных аллилацетиленовых спиртов:



Как видно из проведенных анализов, одним из наиболее общих методов синтеза 1,4-ениновых соединений является алкилирование металлических производных алкинов аллилгалогенидами. Среди этих реакции особое место занимает аллилирование медных производных алкинов. Анализ литературного материала

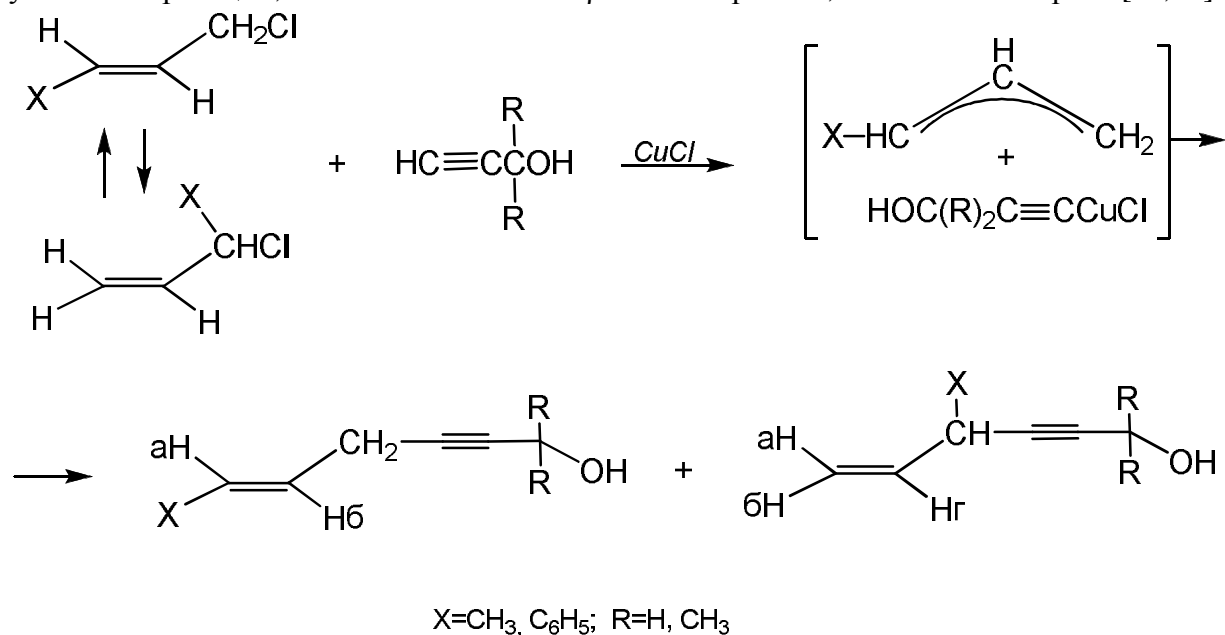
показывает, что имеются три варианта протекания этих реакции через образование: ацетиленидов меди (R-C≡C-Cu); гетерокупратов, т.е. комплексных купратов, содержащих иодид, цианид или другие анионы (R-C≡C-Cu-X) и гомокупратов [(R-C≡C-)₂Cu] [38]. При этом предполагается, что в нашем случае

(использование ТЭА/ K_2CO_3) реакция протекает по следующему механизму [39]:



Осуществлена реакция нуклеофильного замещения β - и γ -замещенных аллилгалогенидов с монозамещенными ацетиленовыми спиртами и показано, что в условиях реакции, в отличие от β -

замещенных аллилгалогенидов, частично протекает аллильная перегруппировка и взаимодействие их с гетерокупратом приводит к образованию двух *регио*-изомерных 1,4-ениновых спиртов [31,32]:



Реакция протекает в присутствии однохлористой меди и насыщенного водного раствора хлористого аммония при 45-50 $^\circ\text{C}$. Определены кинетические

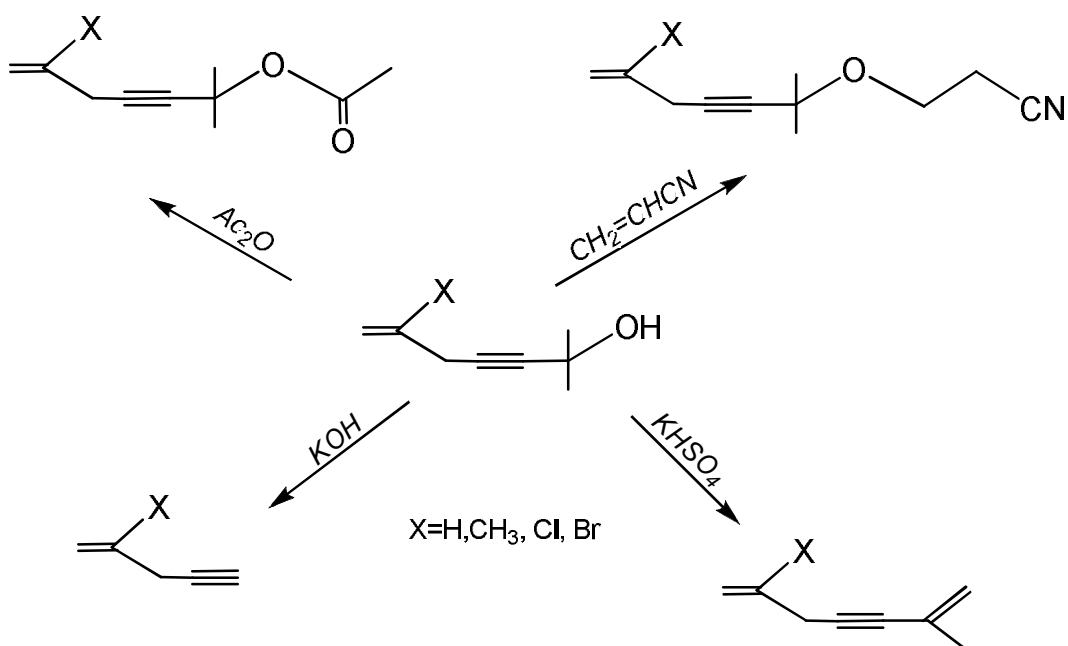
параметры реакции и установлено, что электронодонорные заместители, находящиеся в γ -положении в аллилхлоридах, заметно влияют на их активность.

Химические свойства аллилацетиленовых соединений

Аллиацетиленовые спирты и их эфиры являются ценными продуктами для синтеза многочисленных полифункциональных и гетероциклических соединений. С целью изучения химического поведения и получения новых полифункциональных производных несопряженных енинов, нами

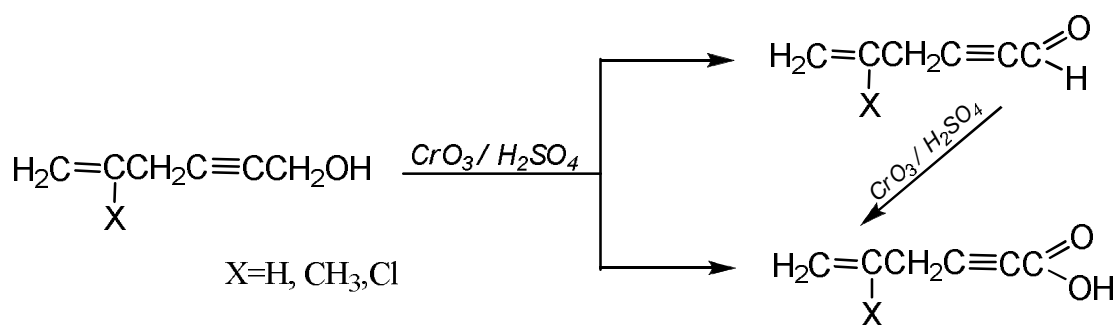
был осуществлен ряд превращений по реакционноспособным центрам.

Показано, что аллилацетиленовые спирты вступают в реакцию цианэтилирования, этерификации, дегидратации с образованием новых производных аллилацетиленовых карбинолов [34,40]:



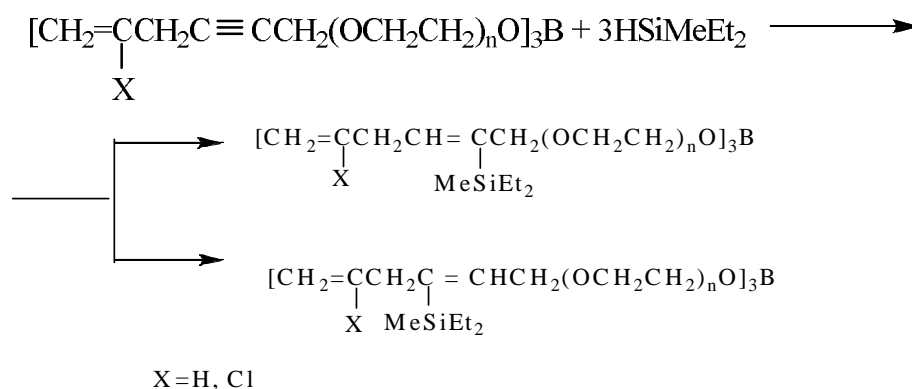
Разработаны методы синтеза альдегидов и кислот аллилацетиленового ряда окислением соответствующих спиртов с

использованием хромового ангидрида и серной кислоты [41]:



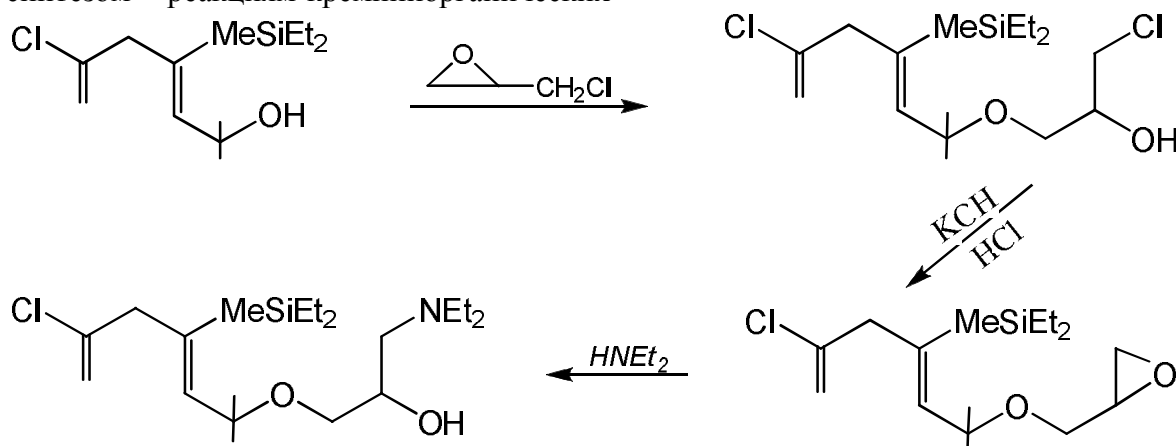
Также показано [40-42], что бораты аллилацетиленовых эфироспиртов вступают в реакцию гидросилилирования в присутствии катализатора Спайера по

тройной связи неселективно, с образованием β- и γ- изомеров (относительно атома кислорода):



Разработан метод синтеза кремнийсодержащих эпоксидных соединений диенового ряда гидросилилированием сопряженных и несопряженных ениновых соединений с использованием металлокомплексного катализатора – ацетилацетонатдикарбонила родия. Строение последних подтверждено также встречным синтезом – реакциям кремнийорганических

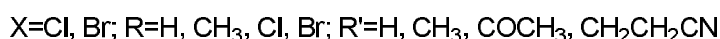
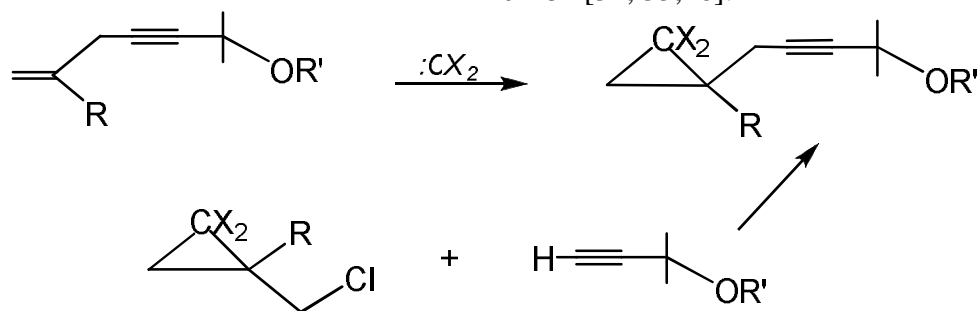
1,4-диеновых спиртов с эпихлоргидрином в присутствии эфира трехфтористого бора, приводящим к образованию соответствующего хлоргидрина, который в дальнейшем дегидрогалогенированием в присутствии едкого калия приводит к образованию эпоксида 1,4-диенового ряда [43,44]:



Разработан новый метод синтеза кремнийсодержащих сульфидов аллилового ряда взаимодействием γ -триалкилсилилпропана лития с эпителигалогенгидрином в среде абсолютного эфира. Взаимодействием 1,4-диеновых кремнийсодержащих спиртов с эпителихлоргидрином в присутствии щелочи синтезированы соответствующие кремнийсодержащие тираны, которые легко вступают в реакцию с нуклеофильными

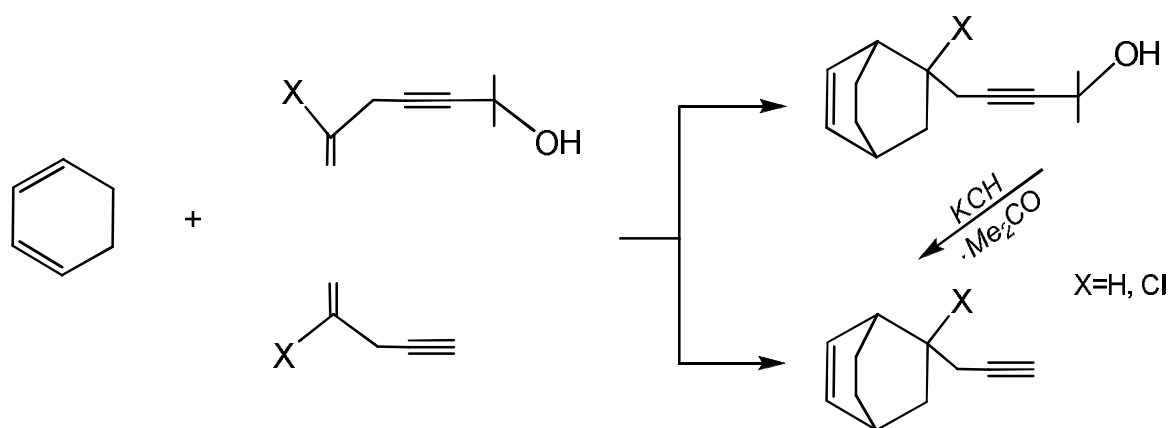
реагентами (диалкил аминами) с раскрытием тиранового кольца [45].

При взаимодействии 2-замещенных аллилацетиленов с дихлор- и дибромкарбенами в условиях межфазного катализа получены соответствующие дигалоидциклопропаны ацетиленового ряда. Методом парных конкурирующих реакций показано, что активность енинов в реакциях [2+1]-циклоприсоединения зависит от типа заместителей при двойной связи [34, 35,46]:



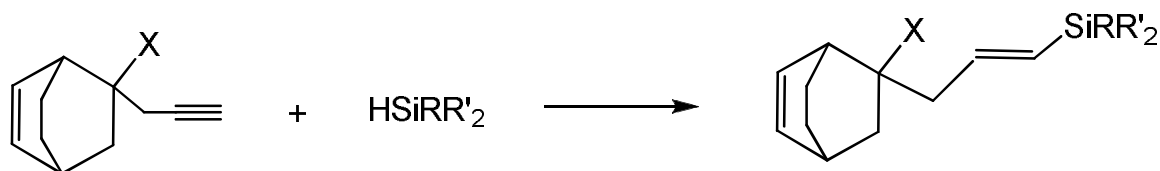
Аллилацетилен и его карбинол вступают в реакцию диеновой конденсации с циклогексадиеном-1,3 за счет двойной

связи с образованием моноаддуктов бициклооктенового ряда [46,47]:



Выявлены синтетические возможности реакции *эндо*-бицикло[2,2,2]окт-2-ена с магнийорганическими соединениями, реакции аминотиметирования, окислительной конденсации, гидратации, эпоксицирования и гидросилилирования. Реакция

гидросилилирования в присутствии катализаторов платинохлористоводородной кислоты – протекает по тройной связи селективно с образованием *транс*-изомера [37,47,48]:

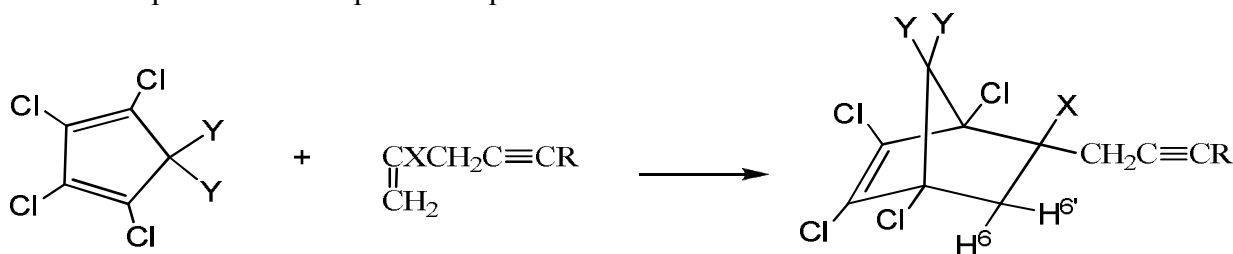


X=H, Cl; R=CH₃, R'=C₂H₅; R=R'=OC₂H₅; R=CH₃, R'=n-C₃H₇

Осуществлена реакция взаимодействия 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов с триметилхлорсиланом в присутствии пиридина, которая приводит к образованию соответствующих силикоксиэфиров [47]. Показано, что аллилацетиленовые силикоксиэфиры вступают в реакцию [4+2]- и [2+1]-циклоприсоединения по двойной связи, а гидросилилирование их в присутствии катализатора Спайера протекает

региоселективно по тройной связи в двух направлениях с образованием β- и γ-изомеров (относительно кислорода).

Диеновая конденсация гексахлорциклопентадиена и 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиена с диенофилами аллилацетиленового ряда показала, что реакция протекает по двойной связи стереоселективно с образованием аддуктов с *эндо*-конфигурацией [48]:

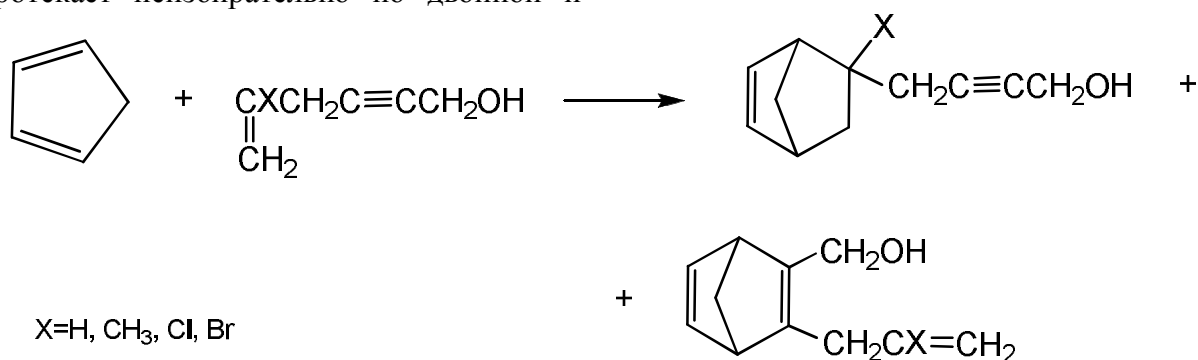


R=H, C(CH₃)₂OH, C(CH₃)₂OCH₃, C(CH₃)₂OCOCH₃, C(CH₃)₂OCH₂CH₂CN, C(CH₃)₂Cl, CH₂OH;
X=H, Cl; Y=Cl, OCH₃

Изучена реакционная способность функциональнозамещенных аллилацетиленовых соединений в диеновом синтезе с гексахлорциклопентадиеном и установлено, что реакция протекает по типу "нейтрального" диенового синтеза. Показано, что при распаде по Фаворскому полихлорбициклических спиртов, содержащих тройную связь в боковой цепи рядом с метиленовой группой, происходит ацетилен-алленовая изомеризация [49].

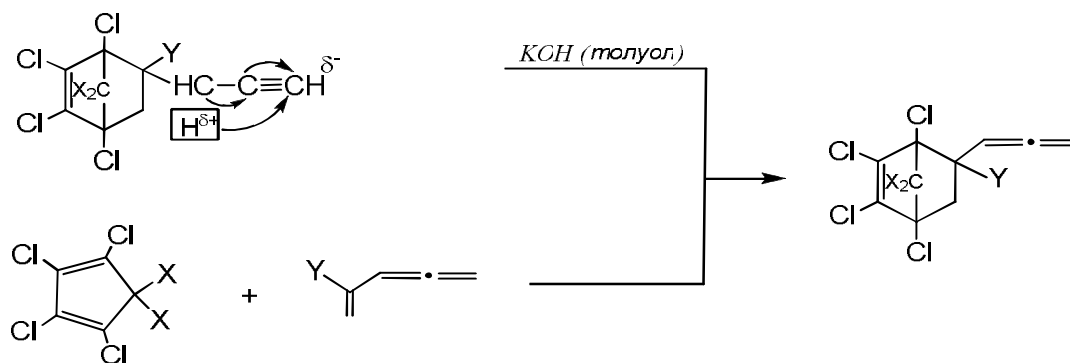
Диеновая конденсация цикlopentadiена с 2-замещенными аллилацетиленами протекает неизбирательно по двойной и

тройной связям, причем диенофильная активность симбатна повышению электроноакцепторных свойств заместителя. В зависимости от электронного характера функциональных групп реакция протекает по типу "нейтрального" диенового синтеза. Относительная активность цикlopentadiена и 1,3-циклогексадиена в реакциях с аллилацетиленами в существенной степени определяется различным расстоянием между 1,4-реакционными центрами в этих системах [50]:



Авторами [51] показано, что синтезированные полихлорбициклические аддукты с терминальной ацетиленовой связью (в β-положении в боковой цепи) в присут-

ствии порошкообразного KOH в толуоле при нагревании (до 100⁰C) превращаются в соответствующие алленовые соединения с выходами до 75-95%:



Показано, что электроотрицательные атомы хлора в бициклопентеновом радикале облегчают ацетилен-алленовую изомеризацию. С увеличением количества атомов хлора в бициклопентеновом фрагменте способность к ацетилен-алленовой изомеризации возрастает. Это подтверждается выходом полихлорбициклических алленов, которые были получены

также диеновой конденсацией полихлорциклических диенов с винилалленами (реакция протекает по винильной группе при 80-100⁰C).

Таким образом, проведенные литературные анализы показали, что аллилацетилен и его производные по сравнению с винилацетиленом и его производными мало исследованы,

несмотря на то, что аллилацетиленовые соединения в научном и практическом отношении представляют значительно больший интерес. И как синтоны они могут использоваться в органическом и элементоорганическом синтезе. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что исследования в этом направлении являются актуальными и перспективными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А. Винацетилен и его гомологии. // Усп.хим. 1960. Т.29. Вып.9. С.1049-1087.
2. Сладков А.М., Ухин Л.Ю. Ацетилениды меди и серебра в органическом синтезе. // Усп.хим. 1968. Т.37. Вып.10. С.1750-1781.
3. Норман Ж.Ф. Медьорганические соединения и органокупраты в синтезе. // Усп.хим. 1973. Т.42. Вып.4. С.645-676.
4. Amos B. Smith, Zehong Wan. Total synthesis of the Ansamycin Antibiotic (+)-Thiazinotrilnomycin E. // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. N 12. PP. 3738-3753.
5. By Mahtabuddin Ahmed, George C. Barley, Milton T. W. Hearn et al. Natural Acetylenes. Part XLIII. Polyacetylenes from Cultures of the Fungus *Fistulina Pallida*. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. N 16. PP. 1981-1994.
6. Fusetani N., Sugano M., Matsunago S., and Hashimoto H.K. Atpase inhibitors from the marine sponge *Siphonochalina fruncata*: Absolute configuration of siphonodiol and two related metabolites. // Tetrahedron Lett. 1987. Vol. 28. N 37. PP. 4311-4312.
7. Amy E. Wright, Oliver J. Mc. Connell, Shigeo Kotmoto et al. Duryne, a new cytotoxic agent from the marine sponge *cribrochalina dura*. // Tetrahedron Lett. 1987. Vol. 28. N 3. PP. 1377-1380.
8. Назаров И.Н. Избранные труды. М.: Изд. АН СССР. 1961. 690 с.
9. By Jamts P. Danehy, D.B.Killian and J. A.Nieuwland. The reaction of allyl bromide with acetylenes. // J. Am. Chem. Soc. 1936. Vol.58, N 4. PP 611-616.
10. Михайлов Б.М., Бубнов Н.Ю., Цыбанов В.А. Способ получения аллилацетиленов. Оpubл. в Б.И. 1977. №39. А.с.577200 (СССР).
11. Colonge J., Falcotet F. Sur Les alcohols α -acetyleniques β -ethylenigyes. // Bull. Soc. Chem. Fr. 1957. PP. 1166-1170.
12. Sevin A., Chodkiewicz W., Cadot P. Condensation des halogenures propargyliques et allyliques as les acetyleniques vrais, en presence de sel cuivrex. // Tetrahedron Lett. 1965. N24. PP. 1953-1959.
13. Sevin A., Chodkiewicz W., Cadot P. Condensation des halogenures propargyliques et allyliques les aloynes vrais en presence de sel cuivreux. // Bull. Soc. Chem. Fr. 1974. PP.913-917.
14. Colonge J., Falcotet R. Ninth paper on the alkylacetylenes and their addition compounds; preioius paper. // Compt. Rend. 1956. Vol. 242. PP. 1484-1489.
15. Kurtz P. Vber alken- (I)-une-(4). // Lieb. Ann. Chem. 1962. b.658. S.6-20.
16. Colonge J., Varagnet M.A. Verfahren Zur Herstellung allylsubstitui erter acetylenverbindungen. // Bull. Soc. Chem. Fr. 1964. PP. 561-565.
17. Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Коршак В.В. Взаимодействие ацетиленидов меди с галоидными производными. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1963. №9. С.2213-2217.
18. Gensler W.J., Mahadevan A.P. Copper (I) and phase-transfer catalysed iodination of terminal alkynes. // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol.76. PP. 163-166.

19. Сладков А.М., Ухин Л.Ю. Взаимодействие ацетиленидов меди с галоидалкенами. // ЖОрХ. 1967. Т.3. Вып.6. С.1338-1339.
20. Малиновский М.С., Хмель М.П., Баранов Н.Н., Кривошеева Н.Г. Синтез и исследование ацетиленовых спиртоокисей. // Укр. хим. журн. 1975. Т.XLI. №10. С.1064-1070.
21. Белецкая П.П. Металлорганические соединения в синтезе и катализе. // Изв. АН СССР. Сер хим. 1990. № 10. С.2211-2228.
22. Бумагин Н.А., Сухомлинова Л.И., Лузикова Е.В. и др. Катализируемая палладием конденсация арилиодидов и диарилиодониевых солей с терминальными ацетиленами в водной среде. // ЖОрХ. 1996. Т.32. Вып. 7. С.1036-1040.
23. Бумагина Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.П. Синтез аллил-ацетиленов из терминальных ацетиленов и аллигалогенидов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №7. С.1565-1569.
24. Jeffery T., Gueugnot. S, Listrumelle. G. Synthesis of new unsaturated enynes, catalysed by copper (I) complexes. // Tetrahedron Lett. 1992. Vol. 33. PP. 5757-5760.
25. Jeffery T. Copper (I) and phase transfer catalysed allylic substitution by terminal alkynes. // Tetrahedron Lett. 1989. Vol. 30. PP 2225-2229.
26. Стадничук М.Д., Александрова Е.А. Взаимодействие галоидных аллилов с силилацетиленами. // ЖОХ. 1993. Т.63. Вып.10. С.2395-2396.
27. Scott G. Van Ornum, Michelle M. Bruendl, Hni Cas, Mundala Reddy, et al. Vffifty of the Tandem Pauson-Khand Reaction in the construction of tetracycles. // J.Org. Chem. 2000. Vol. 65. N 7. PP. 1957-1971.
28. Wei Sha and Robert G. Salomon. Total Synthesis of 17-iso-Levuglandin E₄ and the structure of C₂₂-PGF_{4α}. // J.Org. Chem. 2000. Vol. 65. N 17. PP. 5315-5326.
29. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З., Мамедова А.Ф. Функциональные производные 2-галогензамещенных аллилацетиленов – новые реагенты органического синтеза. / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Тез. докл. XX междуна. научно-технической конференции. «Реактив-2007». С 39.
30. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З. и др. Функциональные производные аллилацетиленов в органическом синтезе. / Тез. докл. науч. Конференции, посвящ. 95-летнему юбилею акад. М.Ф.Нагиева. Баку-2003. С.189-190.
31. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З. Регио- и стереоселективность реакций монозамещенных ацетиленидов меди с аллильными галогенидами. / II Междуна. научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ». Баку-2002. С.112-113.
32. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Акперова Э.Г. и др. Исследование реакции взаимодействия монозамещенных ацетиленовых спиртов с γ-замещенными хлоридами аллильного типа. // Хим. проб. 2005. №2. С. 38-45.
33. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Надирова М.А. Синтез производных аллилацетилена – реагентов органического синтеза. / Шестое совещ. по хим. реактивам. Тезисы докладов и сообщений. Уфа-Баку. 1993. С.80.
34. Велиев М.Г., Новрузов Ш.М., Оруджев Д.Б. и др. Синтез и химические превращения хлорсодержащих функциональных соединений с кратными связями. // Уч. зап. Азерб. ГН. 1993. №6. С.59-63.
35. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И. и др. Синтез и некоторые превращения бромсодер-

- жащих функциональных соединений ацетиленового ряда. // М. 1993 – 11 Дел. В ВИНТИ 12.05.93. № 1246-В93 (РЖХим. 1993. 20. С.19-20).
36. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З. и др. Исследование реакции монозамещенных ацетиленовых спиртов с галогенидами аллильного типа. // ЖОрХ. 1995. Т.31. Вып. 1. С.58-63.
37. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Акперова Э.Г., Гахраманов Р.Ф. Синтез и некоторые химические превращения аллилацетиленовых спиртов. // Азерб. хим. ж. 1998. № 3. С.114-118.
38. Курц А.Л., Матвеева Е.Д., Ерин А.С., Кваша М.Г. Кросс-сочетание ацетиленидов меди с аллильными галогенидами. // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 1996. Т.37. №2. С.151-155.
39. Шатирова М.И. Синтез и свойства хлор-, бромсодержащих аллилацетиленовых спиртов. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: АГНА. 1999. 159с.
40. Mamed Veliyev, Makhruza Shatirova, Almaz Chalabieva. Synthesis and some chemical conversions of γ -substituted allylacetylene alcohols. // XIX Ulusal Kimya Kongresi, Kusadası. 2005. OP 329.
41. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Ниязова Н. К. и др. Химические и антимикробные свойства 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых спиртов. // Азерб. хим. ж. 2002. №4. С.88-91.
42. Велиев М.Г., Агагусейнова М.М., Мирзоева Д.О. и др. Синтез и каталитическое гидросилилирование ненасыщенных эфиров борной кислоты. // ЖОХ.1998. Т.68. Вып.8. С. 1295-1297.
43. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З. и др. Синтез и свойства кремнийсодержащих эпоксидных соединений диенового ряда. // Процессы нефтехим. и нефтеперераб. 2005. (22)3. С.52-56.
44. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И. и др. Синтез и изучение химических и бактерицидных свойств кремний-органических соединений диенового ряда. // Азерб. хим. ж. 2007. №2. С.65-69.
45. Велиев М.Г., Мамедов Эл. Ш. Шатирова М.И. и др. Синтез и некоторые химические превращения непредельных серусодержащих кремний-органических соединений. // Докл. НАН Азерб. 2005. Т. LXI. №4. С.91-97.
46. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И., Гахраманов Р.Ф. Дигалогидциклопропанирование 2-замещенных аллилацетиленов. // ЖОрХ. 2000. Т.36. Вып.7. С.993-997.
47. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Гахраманов Р.Ф., Шатирова М.И. Некоторые химические превращения эндо-5-(2-пропинил)бицикло [2.2.2] окт-2-ена. // ЖОрХ. 1993. Т.29. Вып.9. С.1798-1804.
48. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Мамедов Эл. Ш. и др. Синтез и некоторые химические превращения 2-хлор(бром)замещенных аллилацетиленовых силоксиэфиров. // Азерб. хим. ж. 2001. №2. С.79-83.
49. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И. и др. Исследование конденсации полихлорциклических диенов с диенофилами аллилацетиленового ряда. // ЖОрХ, 2001. Т.37. Вып.2. С.236-242.
50. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И., Акперова Э. Г. Исследование диеновой конденсации циклопентадиена с диенофилами аллилацетиленового ряда. // ЖОрХ. 2003.Т.39. Вып.6. С.874-879.
51. Велиев М.Г., Чалабиева А.З., Шатирова М.И. и др. Исследование диеновой конденсации полихлорциклопентадиенов с диенофилами винилацетиленового и аллилацетиленового рядов. // ЖОрХ. 2004. Т.40. Вып.7. С.987-993.

*ALLİLASETİLEN BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ**M.İ. Şatirova*

Allilasetilen birləşmələrinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi sahəsində ədəbiyyat araşdırmaları aparılaraq onların alınma üsulları və bəzi kimyəvi çevrilmələri sistemləşdirilmişdir. Göstərilmişdir ki, allilasetilen sıra birləşmələr yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik olmaqla zərif üzvi sintezdə praktiki əhəmiyyətli birləşmələrin alınmasında istifadə oluna bilərlər. Aparılan araşdırmalar göstərmişdir ki, allilasetilen və onun törəmələri tsiklik, polixlorciklik, heterotsiklik polifunksional üzvi və elementüzvi birləşmələrin alınmasında istifadə oluna bilərlər. Allilasetilen sıra birləşmələr əsasında bioloji fəal xassələrə malik təbii üzvi maddələrin sintezi bu istiqamətin prespektivli olduğunu göstərir.

Açar sözlər: allilasetilen, heterotsiklik polifunksional üzvi və elementüzvi birləşmələr

*SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ALLYLACETYLENE COMPOUNDS**M.I. Shatirova*

The literary materials in the field of synthesis have been analyzed, the properties of allylacetylene compounds studied and their methods of synthesis and some chemical conversions systematized. It has been shown that they are very reactive compounds and can be used in thin organic synthesis for preparation of practically useful compounds. The analyses showed that allylacetylene and its derivatives can be used as synton for preparation of cyclic, polychlorcyclic, heterocyclic polyfunctional organic and elementoorganic compounds with various functional groups. It showed that on the basis of allylacetylene compounds the natural organic substances which possess biologically active properties can be synthesized.

Keywords: allylacetylene, heterocyclic polyfunctional organic and elementorganic compounds

Поступила в редакцию 15.07.2011