

## НОВЫЙ ВАРИАНТ РЕАКЦИИ СИЛА-СОНОГАШИРЫ

© 2023 г. Е. С. Спесивая<sup>1</sup>, И. А. Лупанова<sup>1</sup>, Дж. Н. Коншина<sup>1</sup>, И. В. Сухно<sup>2</sup>, В. В. Коншин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>2</sup> Кубанский государственный аграрный университет имени И. Т. Трубилина, Краснодар, 350044 Россия

\*e-mail: organotin@mail.ru

Поступило в редакцию 20 марта 2023 г.

После доработки 14 мая 2023 г.

Принято к печати 22 мая 2023 г.

Предложен новый вариант реакции сила-Соногаширы, предусматривающий использование в качестве алкинилирующего реагента тетраалкинилсилана. Установлено, что наиболее эффективно реакция протекает при эквивалентном соотношении тетраалкинилсилана и иодарена при катализе 5 мол% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 10% CuI в присутствии 10-кратного количества триэтиламина в среде хлороформа. Выходы толанов составляют 58–85%.

**Ключевые слова:** реакция Соногаширы, кросс-сочетание, тетраалкинилсиланы, диарилацетилены

**DOI:** 10.31857/S0044460X23060082, **EDN:** FLHFPO

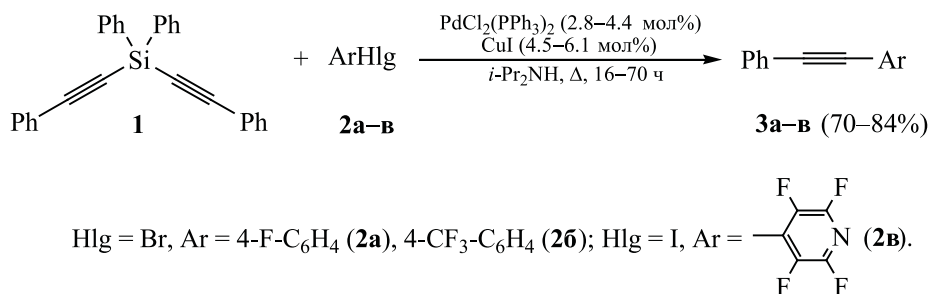
Реакция Соногаширы относится к числу самых востребованных в органическом синтезе палладий-катализируемых реакций. К настоящему времени известно много надежных протоколов ее проведения, позволяющих вовлекать в нее самые разнообразные арил-, гетарил-, винилгалогениды и 1-алкины [1–8]. Распространенность и легкость препаративного осуществления реакции столь высока, что она рекомендована для выполнения в студенческом практикуме [9]. Тем не менее, появляются многочисленные сообщения о вариантах проведения этой реакции, в которых предлагаются новые катализаторы [10, 11], реакционные среды [12], условия активации [13], источники алкинового фрагмента [14]. Одной из модификаций реакции Соногаширы является вариант, в котором в качестве алкинилирующего реагента используется триметилсилильное производное 1-алкина [15–21]. Такое взаимодействие принято называть реакцией сила-Соногаширы. Имеющиеся работы в этом направлении можно разделить на две группы. В первом варианте проведения реакции используются условия, обеспечивающие десилилирование 1-триметилсилилалкина, для этого в реакционную массу вводят K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [22, 23], Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [24, 25],

CsF [26], KF [27, 28] фторид тетрабутиламмония [29–33] или ацетат [34]. Фактически взаимодействие сводится к классическому варианту 1-алкин–галогенарен/трифлат–катализатор. Во второй группе методик проведения реакции сила-Соногаширы используется стандартная схема, включающая переметаллирование силилалкина в алкинилид меди [17, 18, 35], причем в ряде работ подобраны условия, позволяющие проводить реакцию без палладиевого катализатора [36, 37]. Также известны варианты без использования медных сокатализаторов [38]. С практической точки зрения, реакция сила-Соногаширы удобна в тех случаях, когда алкинилирующий реагент синтезируется из этинилтриметилсилана [30, 39] или необходимо использовать летучие или лабильные 1-алкины [22].

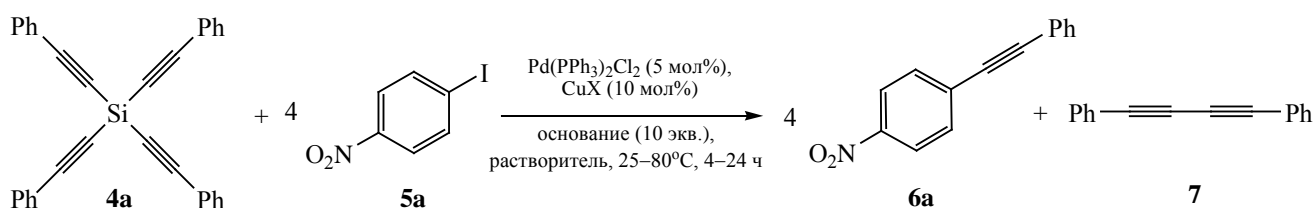
Единственный известный на сегодняшний день пример, когда в качестве алкинилирующего реагента используют алкинилсилан **1** с более чем одним алкинильным фрагментом при атоме кремния, описан в работе [40] (схема 1).

Принципиально иной является реакция с использованием алкинилсиланолов [41, 42], которую иногда называют реакцией Хиямы–Денмарка.

## Схема 1.



## Схема 2.



Кроме того, известны примеры кросс-сочетания алкинилсиланов с арилиодидами в присутствии 50 мол% карбоната серебра [43] и фотохимическое алкинирование арилхлоридов, мезилатов, трифлатов или диэтилфосфатов [44].

Ранее нами был предложен способ получения тетраалкинилсиланов, делающий доступными такого рода соединения без использования активных металлоорганических металлирующих реагентов [45]. Тетраалкинилсиланы могут представлять интерес как алкинилирующие реагенты, являющиеся альтернативой алкинилттриорганосиланам, однако их химия изучена фрагментарно. В рамках данной работы нам представлялось интересным изучить возможность применения тетраалкинилсиланов в реакции сила-Соногаширы.

При выборе экспериментальных условий мы ориентировались на использование одного из самых доступных и простых в обращении палладиевых катализаторов – дихлорида бис(трифенилфосфин)палладия, при этом варьировали источник Cu(I) [CuCl, CuBr, CuI, CuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], растворитель (ДМФА, ТГФ, хлороформ, толуол, ацетонитрил, 1,4-диоксан), основание (Et<sub>3</sub>N, *i*-Pr<sub>2</sub>EtN, TMEDA). При оптимизации условий взаимодействия ис-

пользовали модельную реакцию тетрафенилэтинилсилана **4a** с 1-иод-4-нитробензолом **5a** при эквивалентном соотношении реагентов. Рассчитывая, что все четыре алкинильных фрагмента вступают во взаимодействие, вводили 5 мол% палладиевого катализатора и 10-кратное количество основания (схема 2).

Первые эксперименты с использованием условий, показавших ранее приемлемый результат при алкинировании иодаренов триметил(фенилэтинил)силаном [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-CuCl, 150 мол%] [17], успехом не увенчались: наблюдалась незначительная конверсия арилиодида. В случае использования палладиевого катализатора без добавки медного катализатора конверсия 1-иод-4-нитробензола не превышает 20% как в среде чистого триэтиламина, так и в среде ДМФА, хлороформа, толуола, тетрагидрофурана, ацетонитрила или 1,4-диоксана в присутствии 10-тикратного мольного количества триэтиламина при 25–80°C.

Успеха удается добиться при введении 10 мол% CuI. При этом хорошие результаты получены при использовании хлороформа, в среде которого реакция протекает при комнатной температуре, однако

**Таблица 1.** Влияние катализатора и основания на выход 4-нитротолана при алкинировании 1-иод-4-нитробензола тетрафенилэтинилсиланом в среде хлороформа<sup>a</sup>

№ опыта	Катализатор (10 мол%)	Основание (1000 мол%)	Выход <b>6a</b> , %
1	CuI	Et <sub>3</sub> N	85
2	CuI	Et <sub>3</sub> N <sup>b</sup>	29
3	CuCl	Et <sub>3</sub> N	73
4	CuBr	Et <sub>3</sub> N	71
5	CuBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Et <sub>3</sub> N	Следы
6	CuI	<i>i</i> -Pr <sub>2</sub> EtN	83
7	CuI	TMEDA	47

<sup>a</sup> Условия реакции: 5 мол% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50°C, 4 ч.

<sup>b</sup> 100 мол%.

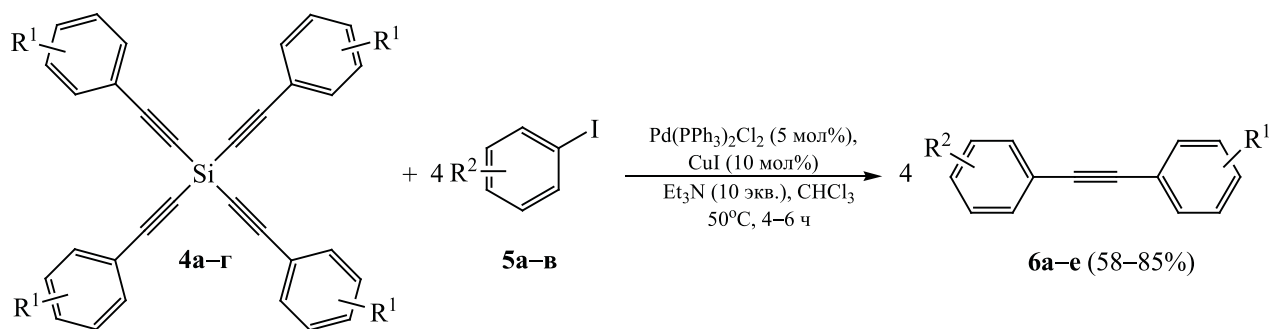
даже за 24 ч полная конверсия не наблюдается. В то же время нагревание реакционной массы при 50°C позволяет достичь конверсии арилиодида более 99% за 4 ч. Образование продукта окислительного сочетания **7** наблюдается лишь в следовом количестве. Препаративный выход 4-нитротолана после флеш-хроматографии достигает 85%. При проведении реакции в ацетонитриле выход соединения **6a** снижается до 76%.

Как видно из табл. 1, замена CuI на CuCl или CuBr кардинально не влияет на результативность взаимодействия. В случае использования бромида бис(трифенилосфин)меди 4-нитротолан образуется лишь в следовом количестве, конверсии 1-иод-4-нитробензола практически не наблюда-

ется, а основным продуктом реакции является диин **7**.

Сопоставимый выход 4-нитротолана **6a** получен при замене триэтиламина на основание Хюнига, однако из-за его высокой стоимости такой вариант для практической реализации нецелесообразен. Использование TMEDA не позволяет добиться высокой конверсии иодарена **5a**. Также негативно на конверсию иодарена **5a** сказывается снижение количества триэтиламина до эквивалентного.

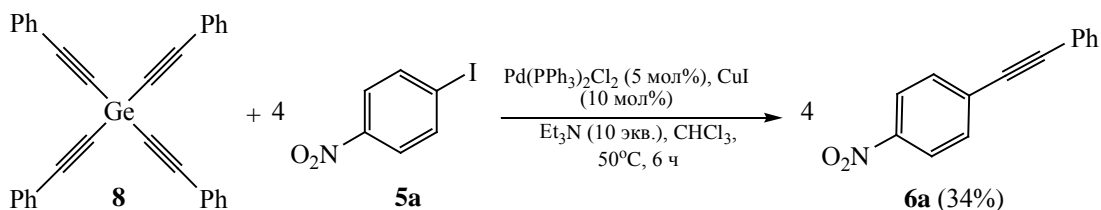
Реакция не протекает в отсутствие палладиевого катализатора при использовании лишь CuI в среде хлороформа, хроматографически не наблюдается даже следовых количеств 4-нитротолана **6a**.

**Схема 3.**


$$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = 4\text{-NO}_2 \text{ (6a)}, 4\text{-MeO (6б)}, 2\text{-COOMe (6в)}; \text{R}^1 = 4\text{-}t\text{-Bu}, \text{R}^2 = 4\text{-NO}_2 \text{ (6г)};$$

$$\text{R}^1 = 4\text{-MeO}, \text{R}^2 = 4\text{-NO}_2 \text{ (6д)}; \text{R}^1 = 3\text{-NO}_2, \text{R}^2 = 4\text{-NO}_2 \text{ (6е)}.$$

Схема 4.



Универсальность реакции продемонстрирована на примерах взаимодействия тетрафенилэтинилсилана с 4-иоданизолом **5b**, метил-2-иодбензоатом **5в** и тетраалкинилсиланов **4б–г**, содержащих заместители в бензольных кольцах, с 1-иод-4-нитробензолом (схема 3).

Интересно отметить, что замена тетрафенилэтинилсилана на тетрафенилэтинилгерманий **8** также позволяет получать 4-нитротолан, но выход в данном случае не превышает 34% (схема 4). Это один из первых примеров использования алкинилгерманов в реакции кросс-сочетания [46] и очевидно, что для тетраалкинильных производных германия требуется серия экспериментов для подбора оптимальных условий реакции.

Строение полученных толанов **6a–e** подтверждено совокупностью данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. Следует отметить, что для толана **6e** в ИК спектре не обнаруживается полосы, отвечающей колебаниям  $\text{C}_{sp}-\text{C}_{sp}$ , что характерно для некоторых симметричных диарилацетиленов. В то же время, наличие ацетиленовых атомов углерода четко прослеживается по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$  (89.6, 91.5 м. д.).

Таким образом, предложен новый вариант реакции сила-Соногаширы, позволяющий использовать в качестве алкинилирующих реагентов тетраалкинилсиланы, являющийся удобной альтернативой разработанному нами ранее варианту алкинилирования тетраалкинилидами олова по реакции Стилле [47].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе ECA400 (JEOL) в растворе  $\text{CDCl}_3$  (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), в качестве стандарта

использовали остаточные протоны растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе IR Prestige (Shimadzu) для таблетированных с KBr образцов соединений. Контроль за ходом реакций осуществляли хромато-масс-спектрометрически с использованием прибора GC-2010 (Shimadzu) с масс-селективным детектором QP-2010 Plus (Shimadzu): колонка Supelco SLB-5ms, 30 м, программируемый нагрев от 60 до  $265^\circ\text{C}$  со скоростью 30 град/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали пентадекан ( $t_R$  6.02 мин), в этих же условиях время удерживания 1-иод-4-нитробензола  $t_R$  6.66 мин, 4-нитротолана  $t_R$  9.60 мин. Препаративно выделяли продукт только в случае конверсии 1-иод-4-нитробензола выше 20%. Флеш-хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 60 (40–63 мкм, Macherey-Nagel), фракции анализировали на пластинках для тонкослойной хроматографии Sorbfil ПТСХ-АФ-В-УФ (ООО «Имид»). Температуры плавления измерены в открытых капиллярах на приборе Stuart SMP30.

Все операции выполняли в герметичном перчаточном боксе в атмосфере дополнительно очищенного аргона (остаточное содержание воды в атмосфере 10–20 м. д.). Реакции проводили в толстостенных реакционных сосудах емкостью 10 мл (Supelco).

В работе использовали коммерчески доступные (Aldrich) анилины, из которых по реакции Зандмейера получали соответствующие иодбензолы [48]. Исходные тетраалкинилсиланы описаны ранее [45]. Тетрафенилэтинилгерманий получен из тетрахлорида германия [49].

**Общая методика проведения реакции сила-Соногаширы.** К смеси 12 мг (0.016 ммоль) дихлорида бис(трифенилфосфин)палладия, 5 мл хлороформа, 80 мг (0.323 ммоль) 1-иод-4-нитро-

бензола и 35 мг (0.081 ммоль) тетрафенилэтинил-силана при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 6 мг CuI (0.032 ммоль) в 462 мкл (3.230 ммоль) триэтиламина и 1 мл хлороформа. Реакционную массу термостатировали при 50°C. Ход реакции контролировали хромато-масс-спектрометрически по расходу исходного иодарена и накоплению диарилацетилена. Для количественной оценки в качестве внутреннего стандарта вводили пентадекан (10 мкл). В случае препаративного выделения реакцию массу переносили в делительную воронку, содержащую 20 мл 2 М. соляной кислоты, органический слой отделяли, водный экстрагировали хлороформом (3×7 мл), объединенный экстракт сушили, далее растворитель отгоняли, остаток хроматографировали.

**4-Нитротолан (6а).** Выход 85%, оранжевые кристаллы, т. пл. 118–119°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3101, 3080, 3034 (C<sub>sp2</sub>-H), 2214 (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>), 1591 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>), 1510 [ $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ], 1492 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>), 1346 [ $\nu_s(\text{NO}_2)$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 7.37–7.40 м (3H, CH), 7.53–7.57 м (2H, CH), 7.64–7.67 м (2H, CH), 8.19–8.23 м (2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 87.5 (C), 94.7 (C), 122.1 (C), 123.6 (CH), 128.5 (CH), 129.3 (CH), 130.2 (C), 131.8 (CH), 132.2 (CH), 147.0 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 223 (100) [M]<sup>+</sup>, 193 (31), 176 (62), 165 (25), 151 (23), 126 (9).

**1-Метокси-4-(фенилэтинил)бензол (6б).** Выход 58%, желтые кристаллы, т. пл. 54–56°C. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3091, 3053, 3034 (C<sub>sp2</sub>-H), 2993, 2956, 2935, 2910, 2835 (C<sub>sp3</sub>-H), 2216 (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>), 1604, 1593, 1508 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 3.82 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.86–6.89 м (2H, CH), 7.30–7.36 м (3H, CH), 7.45–7.49 м (2H, CH), 7.49–7.52 м (2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 55.3 (CH<sub>3</sub>), 88.0 (C), 89.3 (C), 114.0 (CH), 115.4 (C), 123.6 (C), 127.9 (CH), 128.3 (CH), 131.4 (CH), 133.0 (CH), 159.6 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 208 (100) [M]<sup>+</sup>, 193 (44), 165 (36), 139 (10), 115 (6).

**Метил-2-(фенилэтинил)бензоат (6в).** Выход 81%, желтоватое масло. ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3061, 3030 (C<sub>sp2</sub>-H), 2949, 2902, 2839 (C<sub>sp3</sub>-H), 2218 (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>), 1730, 1714 (C=O), 1598, 1492 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>). Спектр ЯМР

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 3.96 (3H, CH<sub>3</sub>), 7.33–7.39 м (4H, CH), 7.47–7.51 м (1H, CH), 7.55–7.59 м (2H, CH), 7.63–7.65 м (1H, CH), 7.96–7.98 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 52.2 (CH<sub>3</sub>), 88.2 (C), 94.3 (C), 123.3 (C), 123.7 (C), 127.9 (CH), 128.3 (C), 128.5 (CH), 130.4 (CH), 131.67 (CH), 131.71 (CH), 131.8 (C), 134.0 (CH), 166.7 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 236 (100) [M]<sup>+</sup>, 221 (78), 204 (25), 193 (35), 176 (58), 165 (51), 151 (22), 126 (7).

**1-(трет-Бутил)-4-[(4-нитрофенил)этинил]-бензол (6г).** Выход 74%, бежевые кристаллы, т. пл. 154–155°C (гексан). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3089, 3084, 3070, 3034 (C<sub>sp2</sub>-H), 2964, 2935, 2904, 2868, 2845 (C<sub>sp3</sub>-H), 2218 (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>), 1593 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>), 1516 [ $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ], 1340 [ $\nu_s(\text{NO}_2)$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 1.33 (9H, CH<sub>3</sub>), 7.38–7.41 м (2H, CH), 7.47–7.50 м (2H, CH), 7.63–7.66 м (2H, CH), 8.18–8.22 м (2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 31.1 (CH<sub>3</sub>), 34.9 (C), 87.0 (C), 95.1 (C), 119.0 (C), 123.6 (CH), 125.5 (CH), 130.5 (C), 131.6 (CH), 132.2 (CH), 146.8 (C), 152.7 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 279 (36) [M]<sup>+</sup>, 264 (100), 236 (15), 218 (10), 202 (17), 188 (10), 176 (6), 95 (10).

**1-Метокси-4-[(4-нитрофенил)этинил]бензол (6д).** Выход 80%, желтые кристаллы, т. пл. 118–119°C (гексан-этилацетат). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3095, 3074 (C<sub>sp2</sub>-H), 2962, 2924, 2900, 2837 (C<sub>sp3</sub>-H), 2210 (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>), 1604, 1589 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>), 1514 [ $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ], 1340 [ $\nu_s(\text{NO}_2)$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 3.84 (3H, CH<sub>3</sub>), 6.88–6.92 м (2H, CH), 7.47–7.51 м (2H, CH), 7.60–7.64 м (2H, CH), 8.18–8.21 м (2H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц),  $\delta_C$ , м. д.: 55.4 (CH<sub>3</sub>), 86.6 (C), 95.1 (C), 114.1 (C), 114.2 (CH), 123.6 (CH), 130.7 (C), 132.0 (CH), 133.4 (CH), 146.6 (C), 160.4 (C). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 253 (100) [M]<sup>+</sup>, 238 (8), 223 (18), 207 (17), 192 (10), 163 (50), 152 (10).

**1-Нитро-3-[(4-нитрофенил)этинил]бензол (6е).** Выход 67%, бежевые кристаллы, т. пл. 156–157°C (разл.). ИК спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3105, 3082, 3043 (C<sub>sp2</sub>-H), 1591 (C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub>), 1521, 1508 [ $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ], 1352, 1344 [ $\nu_s(\text{NO}_2)$ ]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 399.78 МГц),  $\delta$ , м. д.: 7.58 т (1H, CH,  $J$  8.0 Гц), 7.68–7.72 м (2H, CH), 7.84–7.87 м

(1H, CH), 8.22–8.26 м (3H, CH), 8.40–8.41 м (1H, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.5 МГц), δ<sub>C</sub>, м. д.: 89.6 (C), 91.5 (C), 123.7 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (C), 126.6 (CH), 128.9 (C), 129.6 (CH), 132.5 (CH), 137.5 (CH), 147.5 (C), 148.2 (C). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 268 (100) [M]<sup>+</sup>, 238 (27), 221 (11), 210 (12), 176 (60), 163 (30), 150 (28), 126 (8).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Спесивая Екатерина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0383-2916>

Лупанова Ида Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4931-2032>

Коншина Джамиля Наибовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-6563>

Коншин Валерий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1864-531X>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (тема № FZEN-2023-0006) при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Краснодарского края (проект 19-43-230009) с использованием оборудования Эколого-аналитического центра и Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X23060082 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chinchilla R., Nájera C.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 5084. doi 10.1039/C1CS15071E
2. *Chinchilla R., Nájera C.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 874. doi 10.1021/cr050992x
3. *Doucet H., Hierso J.-C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 834. doi 10.1002/anie.200602761
4. *Plenio H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 6954. doi 10.1002/anie.200802270
5. *Bakherad M.* // Appl. Organomet. Chem. 2013. Vol. 27. P. 125. doi 10.1002/aoc.2931
6. *Мурашикина А.В., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.* // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 10. С. 1483. doi 10.1134/S051474921910001X. *Murashkina A.V., Mitrofanov A.Y., Beletskaya I.P.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 10. P. 1445. doi 10.1134/S1070428019100014
7. *Mohjer F., Mofatehnia P., Rangraz Y., Heravi M.M.* // J. Organomet. Chem. 2021. Vol. 936. 121712. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121712
8. *Kanwal I., Mujahid A., Rasool N., Rizwan K., Malik A., Ahmad G., Shah S.A.A., Rashid U., Nasir N.M.* // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 443. doi 10.3390/catal10040443
9. *Cranwell P.B., Peterson A.M., Littlefield B.T.R., Russell A.T.* // J. Chem. Educ. 2015. Vol. 92. P. 1110. doi 10.1021/acs.jchemed.5b00030
10. *Михайлов В.Н., Сорокоумов В.Н., Балова И.А.* // Усп. хим. 2017. Т. 86. № 6. С. 459; *Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Balova I.A.* // Russ. Chem. Rev. 2017. Vol. 86. № 6. P. 459. doi 10.1070/RCR4715
11. *Боярская Д.В., Чулкова Т.Г.* // ЖОрХ 2020. Т. 56. № 11. С. 1731. doi 10.31857/S0514749220110075. *Boyarskaya D.V., Chulkova T.G.* // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 11. P. 1937. doi 10.1134/S107042802011007X
12. *Fantoni T., Bernardoni S., Mattellone A., Martelli G., Ferrazzano L., Cantelmi P., Corbisiero D., Tolomelli A., Cabri W., Vacondio F., Ferlenghi F., Mor M., Ricci A.* // ChemSusChem 2021. Vol. 14. P. 2591. doi 10.1002/cssc.202100623
13. *Rahman M., Ghosh S., Bhattacharjee D., Zyryanov G.V., Kumar Bagdi A., Hajra A.* // Asian J. Org. Chem. 2022. Vol. 11. P. e202200179. doi 10.1002/ajoc.202200179
14. *Kotovshchikov Y.N., Binyakovskiy A.A., Latyshev G.V., Lukasheva N.V., Beletskaya I.P.* // Org. Biomol. Chem. 2022. Vol. 20. P. 7650. doi 10.1039/D2OB01267G
15. *Nishihara Y., Ikegashira K., Mori A., Hiyama T.* // Chem. Lett. 1997. Vol. 26. P. 1233. doi 10.1246/cl.1997.1233
16. *Nishihara Y., Ikegashira K., Hirabayashi K., Ando J.-ichi, Mori A., Hiyama T.* // J. Org. Chem. 2000. Vol. 65. P. 1780. doi 10.1021/jo991686k
17. *Nishihara Y., Inoue E., Ogawa D., Okada Y., Noyori S., Takagi K.* // Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50. P. 4643. doi 10.1016/j.tetlet.2009.05.112
18. *Nishihara Y., Inoue E., Noyori S., Ogawa D., Okada Y., Iwasaki M., Takagi K.* // Tetrahedron. 2012. Vol. 68. P. 4869. doi 10.1016/j.tet.2012.03.093
19. *Nishihara Y., Ogawa D., Noyori S., Iwasaki M.* // Chem. Lett. 2012. Vol. 41. P. 1503. doi 10.1246/cl.2012.1503

20. Nishihara Y., Inoue E., Okada Y., Takagi K. // *Synlett*. 2008. N 19. P. 3041. doi 10.1055/s-0028-1087345
21. Nishihara Y., Ando J.-ichi, Kato T., Mori A., Hiyama T. // *Macromolecules* 2000. Vol. 33. P. 2779. doi 10.1021/ma9908301
22. Cao Y., Huang Y., Blakemore P.R. // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. P. e202200498. doi 10.1002/ejoc.202200498
23. Shigeta M., Watanabe J., Konishi G.-ichi // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. P. 1761. doi 10.1016/j.tetlet.2013.01.091
24. Yang C., Nolan S.P. // *Organometallics* 2002. Vol. 21. P. 1020. doi 10.1021/om011021k
25. Qiu S., Zhang C., Qiu R., Yin G., Huang J. // *Adv. Synth. Catal.* 2018. Vol. 360. P. 313. doi 10.1002/adsc.201701128
26. Capani Jr. J.S., Cochran J.E., Liang J.(C.) // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84. P. 9378. doi 10.1021/acs.joc.9b01307
27. Wang M., So C.M. // *Org. Lett.* 2022. Vol. 24 P. 681. doi 10.1021/acs.orglett.1c04138
28. Ляпунова А.Г., Дьяченко А.С., Данилкина Н.А. // *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. № 5. С. 783; Lyapunova A.G., D'yachenko A.S., Danilkina N.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. N 5. P. 800. doi 10.1134/S1070428017050268
29. Nagy A., Novák Z., Kotschy A. // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690. P. 4453. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.12.036
30. Lehr M., Paschelke T., Bendt V., Petersen A., Pietsch L., Harders P., McConnell A.J. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. P. 2728. doi 10.1002/ejoc.202100275
31. Zhou Z.-L., Zhao L., Zhang S., Vincent K., Lam S., Henze D. // *Synth. Commun.* 2012. Vol. 42. P. 1622. doi 10.1080/00397911.2010.542538
32. Sakai N., Komatsu R., Uchida N., Ikeda R., Konakahara T. // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. P. 1300. doi 10.1021/ol100180j
33. Buendía J., Darses B., Dauban P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 5697. doi 10.1002/anie.201412364
34. Gil-Moltó J., Nájera C. // *Adv. Synth. Catal.* 2006. Vol. 348. P. 1874. doi 10.1002/adsc.200606033
35. Morisue M., Ohno N., Saito G., Kawanishi M. // *J. Org. Chem.* 2022. Vol. 87. P. 3123. doi 10.1021/acs.joc.1c02879
36. Marshall J.A., Chobanian H.R., Yanik M.M. // *Org. Lett.* 2001. Vol. 3. P. 4107. doi 10.1021/ol016899m
37. Nishihara Y., Noyori S., Okamoto T., Suetsugu M., Iwasaki M. // *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40. P. 972. doi 10.1246/cl.2011.972
38. Sørensen U.S., Pombo-Villar E. // *Tetrahedron* 2005. Vol. 61. P. 2697. doi 10.1016/j.tet.2005.01.032
39. Mio M.J., Kopel L.C., Braun J.B., Gadzikwa T.L., Hull K.L., Brisbois R.G., Markworth C.J., Grieco P.A. // *Org. Lett.* 2002. Vol. 4. P. 3199. doi 10.1021/ol026266n
40. Horstmann J., Reger S., Neumann B., Stammer H.-G., Mitzel N.W. // *Z. Naturforsch. (B)*. 2017. Vol. 72. P. 489. doi 10.1515/znb-2017-0027
41. Chang S., Yang S.H., Lee P.H. // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. P. 4833. doi 10.1016/S0040-4039(01)00811-5
42. Denmark S.E., Tymonko S.A. // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 9151. doi 10.1021/jo0351771
43. Koseki Y., Omino K., Anzai S., Nagasaka T. // *Tetrahedron Lett.* 2000. Vol. 41. P. 2377. doi 10.1016/S0040-4039(00)00167-2
44. Protti S., Fagnoni M., Albini A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 5675. doi 10.1002/anie.200501541
45. Spesivaya E.S., Lupanova I.A., Konshina D.N., Konshin V.V. // *Tetrahedron Lett.* 2021. Vol. 63. 152713. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152713
46. Dahiya A., Schoenebeck F. // *ACS Catal.* 2022. Vol. 12. P. 8048. doi 10.1021/acscatal.2c02179
47. Levashov A.S., Buryi D.S., Goncharova O.V., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Andreev A.A. // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41. P. 2910. doi 10.1039/c6nj03905g
48. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К., Генц Ф., Глух Р., Домике Г., Зайлер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фангхэнель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабихер В., Шветлик К., Шмидт Г., Шольберг К., Цеппенфельд Г. *Органикум. М.: Мир*, 2012. Т. 2. С. 250.
49. Андреев А.А., Коншин В.В., Винокуров Н.А., Комаров Н.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 8. С. 1377; Andreev A.A., Konshin V.V., Vinokurov N.A., Komarov N.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2006. Vol. 55. P. 1430. doi 10.1007/s11172-006-0434-5

## A New Variation of the Sila-Sonogashira Reaction

E. S. Spesivaya<sup>a</sup>, I. A. Lupanova<sup>a</sup>, Dz. N. Konshina<sup>a</sup>, I. V. Sukhno<sup>b</sup>, and V. V. Konshin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia*

<sup>b</sup> *I.T. Trubilin Kuban State Agrarian University, Krasnodar, 350044 Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: organotin@mail.ru*

Received March 20, 2023; revised May 14, 2023; accepted May 22, 2023

A new variation of the sila-Sonogashira reaction was proposed, which involves the use of tetraalkynylsilane as an alkynylating reagent. It was found that the reaction proceeds most efficiently at an equivalent ratio of tetraalkynylsilane and iodoarene catalyzed by 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 10% CuI in the presence of 10-fold amount of triethylamine in chloroform. The title tolans yields are 58–85%.

**Keywords:** Sonogashira reaction, cross-coupling, tetraalkynylsilanes, diarylacetylenes