

Д. М. Гусев (магистрант) ¹, А. А. Бормотин (инж.) ¹, С. О. Ракшин (магистрант) ¹,
П. А. Мельников (к.т.н., доц.) ¹, Г. З. Раскильдина (к.х.н., доц.) ²,
Р. Р. Чанышев (д.т.н., в.н.с.) ², А. А. Голованов (к.х.н., нач. НИЛ) ¹

СИНТЕЗ α -АЦЕТИЛЕНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

¹ Тольяттинский государственный университет

445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14, e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, e-mail: graskildina444@mail.ru

D. M. Gusev ¹, A. A. Bormotin ¹, S. O. Rakshin ¹, P. A. Mel'nikov ¹,
G. Z. Raskil'dina ², R. R. Chanyshev ², A. A. Golovanov ¹

SYNTHESIS OF α -ACETYLENIC ALDEHYDES

¹ Togliatti State University

14, Belorusskaya Str., 445020, Togliatti, Russia, e-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, e-mail: graskildina444@mail.ru

Гидролиз ацеталей α -ацетиленовых альдегидов протекает в смеси вода-уксусная кислота в мягких условиях. Разработана удобная препаративная методика синтеза алкил-, арил-, фурил- и триметилсилилзамещенных α -ацетиленовых альдегидов с выходами 86–99 %. Методика характеризуется простотой и экспрессностью, легко масштабируется до мультigramмовых количеств; продукты реакции не требуют хроматографической очистки. С использованием данной методики удалось получить с хорошим выходом лабильные α -ацетиленовые альдегиды – бут-2-ин-1-аль, а также (5-бромфуран-2-ил)пропиналь.

Ключевые слова: α -ацетиленовые альдегиды; (5-бромфуран-2-ил)пропиналь; гидролиз; 1,3-диоксаны; 1,3-диоксоланы; спектроскопия ЯМР; уксусная кислота, этилацетали.

Работа выполнена за счет финансирования Российского научного фонда (проект 15-13-10034).

α -Ацетиленовые альдегиды находят применение в направленном синтезе многих веществ, в том числе потенциально биологически активных гетероциклов ^{1–4} и материалов для нелинейной оптики ^{5,6}. Получают их обычно окислением первичных пропаргиловых спиртов ⁷, реакцией ацетиленидов лития с ДМФА ⁸, гидролизом ацетиленовых фенилсульфидов ⁹ или соответствующих ацеталей ^{10,11}. После-

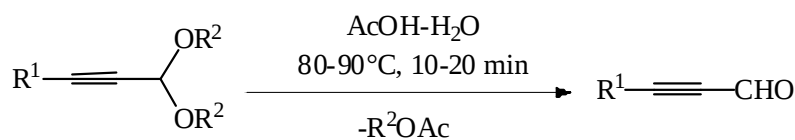
Hydrolysis of α -acetylenic aldehydes acetals proceeds in a mixture of water-acetic acid in mild conditions. A convenient preparative procedure for the synthesis of alkyl-, aryl-, furyl- and trimethylsilyl-substituted α -acetylene aldehydes with yields of 86–99 % has been developed. The procedure is characterized by simplicity and speed, easily scaled to multigram quantities; the reaction products do not require chromatographic purification. The labile α -acetylene aldehydes – but-2-yn-1-al and (5-bromo-furan-2-yl)propynal were obtained using this procedure in good yields.

Key words: α -acetylenic aldehydes, ethyl acetals, 1,3-dioxolanes, 1,3-dioxanes, hydrolysis, acetic acid, (5-bromofuran-2-yl)propynal, NMR spectroscopy.

The work was funded by the Russian Science Foundation (project 15-13-10034).

дний вариант вызывает особый интерес, поскольку исходные соединения для этого синтеза могут быть получены с хорошим выходом классическим методом Чичибабина-Бодру ¹². Известен ряд способов проведения гидролиза ацетиленовых ацеталей: в присутствии раствора H₂SO₄ ¹³, неорганических солей ^{14–18}, муравьиной кислоты ^{19–22} или же ионообменной смолы Amberlyst 15 в водном ацетоне ²³. Однако эти способы не всегда дают высокие выхо-

Дата поступления 10.12.17



$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**1**); $n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**2**); $\text{R}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**3**); $\text{R}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (**4**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ (**5**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**6**); $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (**7**); $\text{R}^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**8**); $\text{R}^1 = 4\text{-FC}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**9**); $\text{R}^1 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**10**); $\text{R}^1 = 5\text{-BrFuran-2-yl}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**11**); $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (**12**). $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ (**13**); $\text{R}^1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ (**14**); $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**15**); C_6H_5 (**16**); $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ (**17**); $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (**18**); $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (**19**); 5-BrFuran-2-yl (**20**); $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (**21**)

ды, сложны в исполнении ²⁴, а образующиеся альдегиды зачастую требуют хроматографической очистки. Нами обнаружено, что гидролиз этил- и метилацеталей ацетиленовых альдегидов **1–3, 5, 6** и **8–12** легко идет при нагревании (60–95 %) в водной уксусной кислоте. Реакция заканчивается за 10–15 мин.

Образующиеся альдегиды **13–21** выделяются из реакционной смеси перегонкой (соединения **13–17** и **21**) или же кристаллизуются (**18–20**) после нейтрализации реакционной смеси гидрокарбонатом натрия. Алкилацетиленовые альдегиды **13–15** образуются с выходом 80–90 %, выход арилацетиленовых альдегидов **16–19** почти количественный. Предложенная методика позволяет проводить гидролиз неустойчивых соединений, когда использование сильных кислот невозможно. Нам удалось получить с выходом 86% лабильный бромфурилацетиленовый альдегид **20**. Ранее «сырой» альдегид **20** получали лишь с умеренным выходом (66%) путем окисления соответствующего спирта ²⁵.

Циклический ацеталь фенилпропиоля **7** гидролизуется с трудом и выход соответствующего альдегида **16** в этом случае не превышает 70% (табл.).

Структура полученных соединений надежно подтверждается совокупностью спектроскопических данных (масс-, ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F, ИК), а также совпадением физических констант с ранее известными литературными данными. Выделенные альдегиды содержат не менее 96% основного вещества и не требуют дополнительной очистки.

Таким образом, разработана удобная препаративная методика синтеза α-ацетиленовых альдегидов на основе соответствующих ацеталей. Методика хорошо масштабируется до мультиграммовых количеств (до 0.5 моль исходного ацетала).

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе ФСМ-1201 (в виде тонкого слоя для жидкостей и в таблетке KBr для твердых соединений). Масс-спектры электронной ионизации (70 эВ) регистрировали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra с колонкой Rtx-5MS (30 м). Состав реакционных смесей, а также чистоту полученных соединений определяли методом ГЖХ на хроматографе Крис-

Таблица

Условия проведения гидролиза ацеталей ацетиленовых альдегидов

№	Ацеталь	Альдегид	Время, мин	Температура, °C	Выход альдегида, %
1	1	13	10	90–95	80
2	2	14	15	90–95	89
3	3	15	15	90–95	91
4	4	15	15	90–95	87
5	5	16	10	90–95	94
6	6	16	10	90–95	96
7	7 ²	16	50	90–95	< 70 ¹
8	8	17	10	90–95	95
9	9	18	10	90–95	99
10	10	19	10	90–95	98
11	11	20	15	60–65	86
12	12	21	10	90–95	95

¹ – по результатам анализа реакционной смеси;

² – смесь цис- и транс-изомеров.

таллюкс 4000М с капиллярной колонкой ZB-1 (длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы (100% полидиметилсилоксан) 0.5 мкм). Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F регистрировали на приборе Bruker AM-300 (300.13, 75.00 и 282.00 МГц соответственно), растворитель — CDCl_3 .

Для синтеза исходных ацеталей ^{10,11} использовали коммерчески доступные, либо полученные известными методами (например, ²⁶) алкины.

1,1-Диэтоксигекс-2-ин (2) получили по методике ¹¹ из 16.9 г пентина-1 и 40.7 г триэтилортоформиата. Выход 34.0 г (80%), бесцветная жидкость, т.кип. 117–120 °С (29 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.97 т (3H, J 6.6 Гц, CH_3), 1.20–1.29 м (6H, CH_3), 1.57 к (2H, J 6.62 Гц, CH_2), 2.19–2.23 м (2H, CH_2), 3.54–3.76 м (4H, CH_2), 5.25 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CSH}$ (OC_2H_5)₂). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 15.1, 21.7, 60.5, 75.8, 86.3, 91.4.

(3,3-Диэтоксипроп-1-ин-1-ил)-4-фторбензол (9) получен по методике ¹¹ из 6.0 г 4-фторфенилацетилен и 8.1 г триэтилортоформиата. Выход 8.3 г (75%), бесцветная жидкость, т.кип. 139–142 °С (10 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2236 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.23 т (6H, J 6.9 Гц, CH_3), 3.59–3.80 м (4H, CH_2), 5.44 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CSH}$ (OC_2H_5)₂), 6.93–6.99 (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.39–7.44 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 15.0, 60.8, 84.0, 84.2, 91.7, 115.5 д (J_{CF} 22.1 Гц), 117.9 д (J_{CF} 3.3 Гц), 133.8 д (J_{CF} 8.3 Гц), 162.7 (J_{CF} 250.5 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м.д.: -110.89. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 221 (1) [$M-1$]⁺, 177 (88), 163 (6), 149 (100), 137 (8), 121 (21), 101 (26).

(3,3-Диэтоксипроп-1-ин-1-ил)-4-хлорбензол (10) получен по методике ¹¹ из 6.8 г 4-хлорфенилацетилен и 8.1 г триэтилортоформиата. Выход 8.5 г (71%), бесцветная жидкость, т.кип. 162–166 °С (5 мм рт. ст.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2241 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.10–1.21 м (6H, CH_3), 3.53–3.61 м (2H, CH_2), 3.69–3.74 м (2H, CH_2), 5.37 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CSH}$ (OC_2H_5)₂), 7.20–7.25 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.30–7.34 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 14.3, 60.5, 83.3, 84.9, 91.1, 120.3, 122.6, 131.1, 133.0.

2-Бром-5-(3,3-диэтоксипроп-1-ин-1-ил)-фуран (11) получен аналогично из 14.0 г 5-бром-2-этинилфурана и 13.4 г триэтилортоформиата. Выход 10.8 г (47%), желтоватая жидкость, т.кип. 136–138 °С (3 мм рт. ст.) ИК спектр, ν , см^{-1} : 2185 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.26 т (6H, J 7.0 Гц, CH_3), 3.62–3.83 м (4H, CH_2), 5.47 с (1H, $\text{C}\equiv\text{CSH}$ (OC_2H_5)₂), 6.37

д (1H, J 3.42 Гц, $\text{H}_{\text{фуран.}}$), 6.75 д (1H, J 3.42 Гц, $\text{H}_{\text{фуран.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 15.1, 61.2, 74.5, 89.9, 91.6, 112.8, 118.5, 123.0, 137.9. Найдено, %: С 48.30; Н 4.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$. Вычислено, %: С 48.37; Н 4.80.

(3,3-Диэтоксипроп-1-ин-1-ил)триметилсилан (12) получен аналогично из 10.1 г триметилсилилацетилен и 16.9 г триэтилортоформиата. Выход 5.2 г (82%), бесцветная жидкость, т.кип. 90–91 °С (22 мм рт. ст.) ²⁷. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2184 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 199 (2) [$M-1$]⁺, 171 (9), 155 (100), 127 (59), 111 (29), 99 (91), 83 (15), 73 (36), 59 (11), 43 (15).

Бут-2-иналь (13). Раствор 17.02 г (0.12 моль) диэтилацетальтетролового альдегида **1** в 120 мл смеси $\text{AcOH}-\text{H}_2\text{O}$ (2.5 : 1) нагревали на кипящей водяной бане 10 мин, после чего реакционную смесь выливали в 120 г твердого NaHCO_3 , добавляли при перемешивании воду до прекращения выделения газа и практически полного растворения соли. Альдегид экстрагировали Et_2O (4 × 50 мл), экстракт промывали раствором NaHCO_3 до нейтрального pH и сушили Na_2SO_4 . Эфир удаляли в вакууме, остаток перегоняли. Получили 6.53 г (80%) бесцветной жидкости с резким запахом, т.кип. 107–109 °С ²⁸.

Альдегиды **14–21** получали аналогичным способом. Физико-химические характеристики продуктов **14–17** совпадают с литературными данными.

(4-Фторфенил)пропиналь (18). Гидролиз проводили аналогично. После нейтрализации реакционной смеси кристаллический альдегид отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Желтоватые иглы, т. пл. 95–96 °С (из смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2236 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1645 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.07–7.13 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.58–7.63 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.41 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 88.4, 93.4, 115.6 д (J_{CF} 3.9 Гц), 116.4 д (J_{CF} 22.7 Гц), 135.6 д (J_{CF} 8.8 Гц), 164.3 д (J_{CF} 254.3 Гц), 176.5 (CHO). Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м.д.: -105.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 148 (100) [M]⁺, 120 (99), 99 (27), 94 (14), 74 (19), 60 (8), 50 (8). Найдено, %: С 72.84; Н 3.49. $\text{C}_9\text{H}_5\text{FO}$. Вычислено, %: С 72.97; Н 3.40.

(4-Хлорфенил)пропиналь (19). Получен аналогично альдегиду **18**. Желтоватые иглы, т. пл. 98–99 °С (из смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2237 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1644 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.37–7.45 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.51–7.59 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.34 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 88.2, 95.1,

117.1, 126.2, 133.4, 134.3, 175.9. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 164 (43) $[M]^+$, 136 (100), 113 (2), 101 (50), 86 (11), 74 (73), 62 (26), 50 (44).

(5-Бромфуран-2-ил)пропиналь (20). Получен аналогично альдегиду **18**. Желтоватые иглы, т.пл. 53–54 °С (из гексана). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2199 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1652 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6.41 д (1H, J_{HH} 3.6 Гц, Hфуран.), 6.92 д (1H, J_{HH} 3.6 Гц, Hфуран.), 9.39 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м.д.: 83.6, 94.9,

114.1, 124.8, 127.6, 136.3, 175.3. Найдено, %: С 42.17; Н 1.54. $\text{C}_7\text{H}_3\text{BrO}_2$. Вычислено, %: С 42.25; Н 1.52.

Триметилсилилпропиналь (21). Получен аналогично альдегиду **13**. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1669 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 126 (2) $[M]^+$, 111 (100), 97 (96), 83 (75), 67 (20), 55 (35), 43 (45).

Литература

1. Journet M., Cai D., Kowal J. J., Larsen R. D. Highly Efficient and Mild Synthesis of Various 5-Substituted-4-carbaldehyde-1,2,3-triazole Derivatives // *Tetrahedron Lett.*— 2001.— V.42, №52.— Pp.9117-9118. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01923-2.
2. Krishna P. R., Sekhar E. R., Kannan V. The use acetylenic aldehydes in Baylis-Hillman reactions: Synthesis of versatile allyl propargyl alcohols // *Tetrahedron Lett.*— 2003.— V.44, №27.— Pp.4973-4975.
3. Медведева А. С., Новокшопова И. А., Афонин А. В., Сафронова Л. П. Циклоприсоединение этилендиамина к ацетиленовым γ -гидроксиль-дегидам // *ЖОрХ.*— 2005.— Т.41, вып.11.— С.1742-1743.
4. Новокшопова И. А., Медведева А. С., Афонин А. В., Сафронова Л. П. Необычная димеризация гидроксильдегидов ацетилена // *ЖОрХ.*— 2004.— Т.40, вып.8.— С. 1261-1262. DOI: 10.1023/B:RUJO.0000045909.30539.9c.
5. Vologzhanina A. V., Golovanov A. A., Gusev D. M., Odin I. S., Apreyan R. A., Suponitsky K. Yu. Intermolecular Interactions and Second-Harmonic Generation Properties of (E)-1,5-Diarylpentenyn-1-ones // *Cryst. Grow. Des.*— 2014.— V.14, №9.— Pp.4402-4410. DOI: 10.1021/cg500512e.
6. Голованов А. А., Один И. С., Вологжанина А. В., Бекин В. В., Небритова А. Е. Синтез 5-амино-1,5-диарилпента-2,4-диен-1-онов // *ЖОрХ.*— 2014.— Т.50, вып.7.— С.963-967. DOI: 10.1134/S1070428014070045.
7. Wille F., Saffer L., Weibkopf W. Darstellung, Polymerisation und Reaktion mit Aminen // *Justus Lieb. Ann. der Chem.*— 1950.— V.568, №1.— Pp.34-36. DOI: 10.1002/jlac.19505680103.
8. Journet M., Cai D., Di Michele L. M., Larsen R. D. Highly efficient synthesis of α,β -acetylenic aldehydes from terminal alkynes using DMF as the formylating reagent // *Tetrahedron Lett.*— 1998.— V.39, №36.— Pp.6427-6428. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)01352-5.
9. Fortes C. C., Garrote C. F. D. / Synthesis of α -acetylenic aldehydes from 2-acetylenic phenyl sulfides // *Synt. Commun.* 1993. Vol. 23. N 20. P. 2869. DOI: 10.1080/00397919308012609.
10. Голованов А. А., Латыпова Д. Р., Бекин В. В., Писарева В. С., Вологжанина А. В., Докичев В. А. Синтез 1,5-дизамещенных пент-2-ен-4-ин-1-онов // *ЖОрХ.*— 2013.— Т.49, вып.9.— С.1282-1287. DOI: 10.1134/S1070428013090030.

References

1. Journet M., Cai D., Kowal J. J., Larsen R. D. [Highly Efficient and Mild Synthesis of Various 5-Substituted-4-carbaldehyde-1,2,3-triazole Derivatives]. *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol.42, no.52, pp.9117-9118. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)01923-2.
2. Krishna P. R., Sekhar E. R., Kannan V. [The use acetylenic aldehydes in Baylis-Hillman reactions: Synthesis of versatile allyl propargyl alcohols]. *Tetrahedron Lett.*, 2003, vol.44, no.27, pp.4973-4975.
3. Medvedeva A. S., Novokshonova I. A., Afonin A. V., Safronova L. P. [Cycloaddition of ethylenediamine to acetylenic γ -hydroxyaldehydes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2005, vol.41, no.11, pp.1708-1709. DOI: 10.1007/s11178-006-0024-x.
4. Novokshonova I. A., Medvedeva A. S., Afonin A. V., Safronova L. P. [Unusual dimerization of acetylene hydroxyaldehydes]. *Russ. J. Org. Chem.* 2004, vol.40, no.8, pp.1214-1215. DOI:10.1023/B:RUJO.0000045909.30539.9c.
5. Vologzhanina A. V., Golovanov A. A., Gusev D. M., Odin I. S., Apreyan R. A., Suponitsky K. Yu. [Intermolecular Interactions and Second-Harmonic Generation Properties of (E)-1,5-Diarylpentenyn-1-ones]. *Cryst. Grow. Des.*, 2014, vol.14, no.9, pp.4402-4410. DOI: 10.1021/cg500512e.
6. Golovanov A. A., Odin I. S., Vologzhanina A. V., Bekin V. V., Nebritova A. E. / Synthesis of 5-amino-1,5-diarylpenta-2,4-dien-1-ones // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. Vol. 50. N7. P. 943-947. DOI: 10.1134/S1070428014070045.
7. Wille F., Saffer L., Weibkopf W. [Darstellung, Polymerisation und Reaktion mit Aminen]. *Justus Lieb. Ann. der Chem.*, 1950, vol.568, no.1, pp.34-36. DOI: 10.1002/jlac.19505680103.
8. Journet M., Cai D., Di Michele L. M., Larsen R. D. [Highly efficient synthesis of α,β -acetylenic aldehydes from terminal alkynes using DMF as the formylating reagent]. *Tetrahedron Lett.* 1998, vol.39, no.36, pp.6427-6428. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)01352-5.
9. Fortes C. C., Garrote C. F. D. / Synthesis of α -acetylenic aldehydes from 2-acetylenic phenyl sulfides // *Synt. Commun.* 1993. Vol. 23. N 20. P. 2869. DOI: 10.1080/00397919308012609.
10. Golovanov A. A., Bekin V. V., Pisareva V. S., Latypova D. R., Dokichev V. A., Vologzhanina A. V. [Synthesis of 1,5-disubstituted pent-2-en-4-yn-1-ones]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, no.9, pp.1264-1269. DOI: 10.1134/S1070428013090030.

11. Голованов А. А., Раскильдина Г. З., Бекин В. В., Бунев А. С., Михайлова Н. Н., Злотский С. С. Синтез циклических ацеталей карбонильных соединений ацетиленового ряда // Изв. РАН. Сер. хим.— 2016.— Т.65, вып.7.— С.1757-1760. DOI: 10.1007/s11172-016-1507-8.
12. Tschitschibabin A. Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde // Chem. Ber.— 1904.— V.37, №1.— Pp.186-188. DOI: 10.1002/cber.19040370133.
13. Кирчанов А. А., Занина А. С. Синтез ацетиленовых ацеталей // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1990.— Т.39, №5.— С.1172. DOI: 10.1007/BF00961715.
14. Carrigan M. D., Sarapa D., Smith R. C., Wieland L. C., Mohan R. S. A simple and efficient chemoselective method for the catalytic deprotection of acetals and ketals using bismuth triflate // J. Org. Chem.— 2002.— V. 67, №3.— Pp.1027-1030. DOI: 10.1021/jo016180s.
15. Dalpozzo R., De Nino A., Maiuolo L., Procopio A., Tagarelli A., Sindona G., Bartoli G. Simple and Efficient Chemoselective Mild Deprotection of Acetals and Ketals Using Cerium (III) Triflate // J. Org. Chem.— 2002.— V.67, №25.— Pp.9093-9095. DOI: 10.1021/jo0260387.
16. Ford K. L., Roskamp E. J. Tin (II)-chlorid-dihydrat: eine leichte und effiziente reagenz für anhaftenden acetale // Tetrahedron Lett.— 1992.— V.33, №9.— Pp.1135-1138. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)91878-1.
17. Dalpozzo R., De Nino A., Maiuolo L., Nardi M., Procopio A., Tagarelli A. Er(OTf)₃ as a Mild Cleaving Agents for Acetals and Ketals // Synthesis.— 2004.— №4.— Pp.496-498. DOI: 10.1055/s-2004-815941.
18. Eash K. J., Pulia M. S., Wieland L. C., Mohan R. S. A Simple Chemoselective Method for the Deprotection of Acetals and Ketals Using Bismuth Nitrate Pentahydrate // J. Org. Chem.— 2000.— V.65, №24.— Pp.8399-8401. DOI: 10.1021/jo001202g.
19. Albert S., Soret A., Blanco L., Deloisy S. Soluble and polymer-supported 2- and 3-benzylated furans for the preparation of α,β -ethylenic carbonyl compounds // Tetrahedron.— 2007.— V.63, №13.— Pp.2888-2900. DOI: 10.1016/j.tet.2007.01.030.
20. Gorgues A., Le Coq A. Preparation et utilisation d'un nouveau synthon acetylenique symetrique ou dissymetrique: le monoacetal de l'acetylenedicarbaldehyde // Tetrahedron Lett.— 1979.— V.20, №50.— Pp.4825-4828. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)86722-8.
21. Jiang J.-L., van Rhee A. M., Chang L., Patchornik A., Ji X.-D., Evans P., Melman N., Jacobson K.A. Structure-Activity Relationships of 4-(Phenylethynyl)-6-phenyl-1,4-dihydropyridines as Highly Selective A3 Adenosine Receptor Antagonists // J. Med. Chem.— 1997.— V.40, №16.— Pp.2596-2608. DOI: 10.1021/jm970091j.
22. Prakesch M., Gree D., Gree R. Synthesis of New Optically Active Propargylic Fluorides and Application to the Enantioselective Synthesis of Monofluorinated Analogues of Fatty Acid Metabolites // J. Org. Chem.— 2001.— V.66, №9.— Pp.3146-3151. DOI: 10.1021/jo010056r.
11. Golovanov A. A., Raskildina G. Z., Bekin V. V., Bunev A. S., Mikhailova N. N., Zlotsky S. S. [Synthesis of cyclic acetals of carbonyl compounds of the acetylene series]. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol.65, no.7, pp.1757-1760. DOI: 10.1007/s11172-016-1507-8.
12. Tschitschibabin A. [Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde]. *Chem. Ber.*, 1904, vol.37, no.1, pp.186-188. DOI: 10.1002/cber.19040370133.
13. Kirchanov A. A., Zanina A. S. [Synthesis of acetylenic acetals]. *Russ. Chem. Bull.*, 1990, vol.39, no.5, pp.1055. DOI: 10.1007/BF00961715.
14. Carrigan M. D., Sarapa D., Smith R. C., Wieland L. C., Mohan R. S. [A simple and efficient chemoselective method for the catalytic deprotection of acetals and ketals using bismuth triflate]. *J. Org. Chem.*, 2002, vol.67, no.3, pp.1027-1030. DOI: 10.1021/jo016180s.
15. Dalpozzo R., De Nino A., Maiuolo L., Procopio A., Tagarelli A., Sindona G., Bartoli G. [Simple and Efficient Chemoselective Mild Deprotection of Acetals and Ketals Using Cerium (III) Triflate]. *J. Org. Chem.*, 2002, vol.67, no.25, pp.9093-9095. DOI: 10.1021/jo0260387.
16. Ford K.L., Roskamp E. J. [Tin (II)-chlorid-dihydrat: eine leichte und effiziente reagenz für anhaftenden acetale]. *Tetrahedron Lett.*, 1992, vol.33, no.9, pp.1135-1138. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)91878-1.
17. Dalpozzo R., De Nino A., Maiuolo L., Nardi M., Procopio A., Tagarelli A. [Er(OTf)₃ as a Mild Cleaving Agents for Acetals and Ketals]. *Synthesis*, 2004, no.4, pp.496-498. DOI: 10.1055/s-2004-815941.
18. Eash K. J., Pulia M. S., Wieland L. C., Mohan R. S. [A Simple Chemoselective Method for the Deprotection of Acetals and Ketals Using Bismuth Nitrate Pentahydrate]. *J. Org. Chem.*, 2000, vol.65, no.24, pp.8399-8401. DOI: 10.1021/jo001202g.
19. Albert S., Soret A., Blanco L., Deloisy S. [Soluble and polymer-supported 2- and 3-benzylated furans for the preparation of α,β -ethylenic carbonyl compounds]. *Tetrahedron*, 2007, vol.63, no.13, pp.2888-2900. DOI: 10.1016/j.tet.2007.01.030.
20. Gorgues A., Le Coq A. [Preparation et utilisation d'un nouveau synthon acetylenique symetrique ou dissymetrique : le monoacetal de l'acetylenedicarbaldehyde]. *Tetrahedron Lett.*, 1979, vol.20, no.50, pp.4825-4828. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)86722-8.
21. Jiang J.-L., van Rhee A. M., Chang L., Patchornik A., Ji X.-D., Evans P., Melman N., Jacobson K.A. [Structure-Activity Relationships of 4-(Phenylethynyl)-6-phenyl-1,4-dihydropyridines as Highly Selective A3 Adenosine Receptor Antagonists]. *J. Med. Chem.*, 1997, vol.40, no.16, pp.2596-2608. DOI: 10.1021/jm970091j.
22. Prakesch M., Gree D., Gree R. [Synthesis of New Optically Active Propargylic Fluorides and Application to the Enantioselective Synthesis of Monofluorinated Analogues of Fatty Acid Metabolites]. *J. Org. Chem.*, 2001, vol.66, no.9, pp.3146-3151. DOI: 10.1021/jo010056r.

23. Hughes G., Kreher D., Wang C., Batsanov A.S., Bryce M.R. Ethynyl pi-extended 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazoles and 2-phenyl 5-(2-thienyl)-1,3,4-oxadiazoles: synthesis, X-ray crystal structures and optical properties // *Org. and Biomol. Chem.*— 2004.— V.2, №22.— Pp.3363-3366.
24. Procopio A., Gaspari M., Nardi M., Oliverio M., Tagarelli A., Sindona G. Simple and efficient MW-assisted cleavage of acetals and ketals in pure water // *Tetrahedron Lett.*— 2007.— V.48, №49.— Pp.8623-8627. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.038.
25. Верещагин Л. И., Коршунов С. П. Фурилалкины. Сообщение III. Окисление фурилэтинилкарбинолов // *ЖОрХ.*— 1965.— Т.1, №5.— С.955-957
26. Верещагин Л. И., Коршунов С. П., Скобликова В. И., Александрова С. Л. Фурилалкины. Сообщение I. Синтез и некоторые свойства фурилациетиленовых спиртов и гликолей // *ЖОХ.*— 1964.— Т.34, вып.5.— С.1419-1423.
27. Al-Hasan M. I., Al-Najjar I. M., Al-Oraify I. M. ²⁹Si and ¹³C NMR Spectra of Alkenyl- and Allynyl-trimethylsilanes // *Magnetic Resonance in Chem.*— 1989.— V.27, №12.— Pp.1112-1114. DOI: 10.1002/mrc.1260271203.
28. Claisen L. Darstellung von α -Methyl-isoxasol aus den Acetalen des Tetrolaldehyds // *Chem. Ber.*— 1911.— V.44, №1.— Pp.1161. DOI: 10.1002/cber.191104401172.
23. Hughes G., Kreher D., Wang C., Batsanov A.S., Bryce M.R. [Ethynyl pi-extended 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazoles and 2-phenyl 5-(2-thienyl)-1,3,4-oxadiazoles: synthesis, X-ray crystal structures and optical properties]. *Org. and Biomol. Chem.*, 2004, vol.2, no.22, pp.3363-3366.
24. Procopio A., Gaspari M., Nardi M., Oliverio M., Tagarelli A., Sindona G. [Simple and efficient MW-assisted cleavage of acetals and ketals in pure water]. *Tetrahedron Lett.*, 2007, vol.48, no.49, pp.8623-8627. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.038.
25. Vereshchagin L.I., Korshunov S.P. *Furilalkiny. Soobschenie III. Okislenie furiletinilkarbinolov* [Furylalkines. Communication III. Oxidation of furylethynylcarbinols]. *Zhurnal organicheskoi khimii* [Russ. J. Org. Chem.], 1965, vol.1, no.5, pp.955-957.
26. Vereshchagin L.I., Korshunov S.P., Skoblikova V.I., Aleksandrova S.L. *Furilalkiny. Soobshcheniye I. Sintez i nekotoryye svoystva furilatsetilenovyykh spirtov i glikoley* [Furylalkines. Message I. Synthesis and some properties of furylacetylene alcohols and glycols]. *Zhurnal obschei khimii* [Russ. J. General Chem.], 1964, vol.34, no.5, pp.1419-1423.
27. Al-Hasan M. I., Al-Najjar I. M., Al-Oraify I. M. [²⁹Si and ¹³C NMR Spectra of Alkenyl- and Allynyl-trimethylsilanes]. *Magnetic Resonance in Chem.*, 1989, vol.27, no.12, pp.1112-1114. DOI: 10.1002/mrc.1260271203.
28. Claisen L. [Darstellung von α -Methyl-isoxasol aus den Acetalen des Tetrolaldehyds]. *Chem. Ber.*, 1911, vol.44, no.1, pp.1161. DOI: 10.1002/cber.191104401172.