

УДК 547.223

РЕАКЦИЯ УЛЬМАНА

М. Гошаев, О. С. Отрощенко, и А. С. Садыков

В обзоре собраны данные последних лет по реакции синтеза диариллов обработкой арилгалогенидов порошковой медью при повышенной температуре (реакция Ульмана). Рассмотрены условия протекания, современные границы применения этой реакции и обсужден ее механизм.

Библиография — 200 наименований.

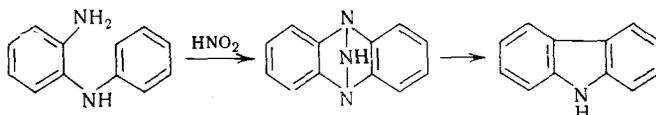
ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2198
2. Условия протекания реакции	2199
3. Механизм реакции	2210

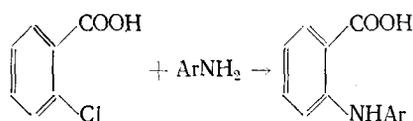
I. Введение

Известны три реакции, связанные с именем Ульмана (см. ¹):

1. Синтез карбазола по Грэбе — Ульману ²:



2. Конденсация Ульмана ^{3, 4}, заключающаяся во взаимодействии *o*-хлорбензойной кислоты с фенолами, тиофенолами, арилсульфовыми кислотами и ароматическими аминами в присутствии каталитических количеств меди, с образованием диариламинов:



3. Реакция Ульмана ^{5, 6}, для синтеза диариллов взаимодействием арилгалогенидов с порошкообразной медью при повышенной температуре:



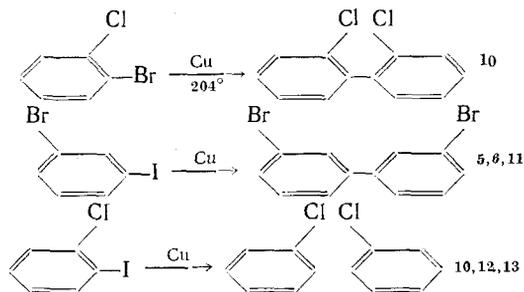
Последняя реакция широко используется в органической химии, количество посвященных ей работ постоянно увеличивается. В настоящей статье рассмотрены данные об этой реакции, появившиеся с 1963 г., после обзоров Фанта ^{7, 8}, и по 1971 г. Обсуждены современные границы применения реакции Ульмана (см., например, ⁹), условия ее протекания и механизм.

2. Условия протекания реакции

а. Синтез симметричных диариллов

В зависимости от природы атома галоида ароматические галогениды по-разному ведут себя в условиях реакции Ульмана.

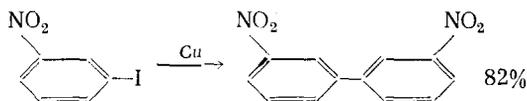
Реакционная способность галоидов возрастает в ряду $Cl < Br < I$. Фторароматические соединения вообще не вступают в эту реакцию¹⁰:



В нитрогалогидбензолах активирующий эффект нитрогруппы возрастает в ряду $m < p < o$ ^{8, 14}.

Недостатком результатов, указанных в табл. 1, является то, что все опыты, проведенные с целью установления реакционной способности галоидпроизводных, осуществлялись в жестких условиях. Для установления корректных закономерностей необходимы эксперименты при более низкой температуре, с применением растворителей. Во всяком случае, при синтезе несимметричных диариллов встречаются исключения из сформулированного выше правила⁸. Кроме того, 2-идпиридин в реакции Ульмана менее активен чем 2-бромпиридин¹⁵. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен при обсуждении механизма реакции Ульмана.

Сильно электроотрицательные группы, такие как: нитро-, карбоксильная и др. оказывают активирующий эффект, если они находятся в орто-положении к атому галоида. Для нитрогруппы этот эффект падает в ряду $o > p > m$. Например, *o*-иоднитробензол наиболее активен в реакции Ульмана, в то время как *n*- и *m*-иоднитробензолы менее реакционноспособны^{16, 17}. *m*-Иоднитробензол, как недавно найдено¹¹, в этих условиях дает 3,3'-динитродифенил с выходом 82%¹¹:



Однако наличие еще одной нитрогруппы в *m*-положении к галоиду значительно затрудняет образование диарила. Так, выход 3,3', 5,5'-тетранитродифенила из 3,5-динитроидбензола составляет всего 15%¹⁸:

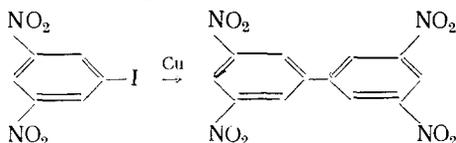
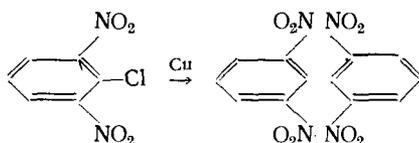


ТАБЛИЦА 1

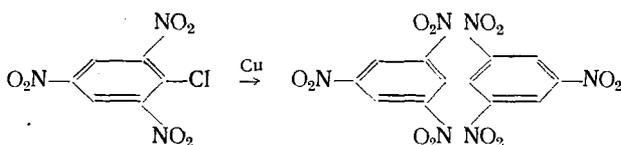
Зависимость выхода диариллов от природы галоидов и от положения нитрогруппы в исходном галоиднитробензоле

Галоид	Выход динитродифенила, %		
	орто-	пара-	мета-
I	65	54	36
Br	64	36	15
Cl	40	0	0

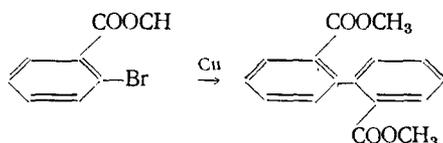
Нитрогруппа в *o*-положении к хлору в ароматическом ядре сильно активирует его в этой реакции; выход 2,2'-динитродифенила из *o*-хлорнитробензола составляет 66%¹⁹⁻²⁴; хлорбензол является менее активным⁸. Введение второй нитрогруппы в *o*-положение к атому галоида в *o*-хлорнитробензоле также ведет к понижению выхода диарила; выход 2,2',6,6'-тетранитродифенила из 2,6-динитрохлорбензола составляет 61%^{25, 26}.



В случае же пикрилхлорида выход диарила составляет 55—58%^{19, 27-29}:

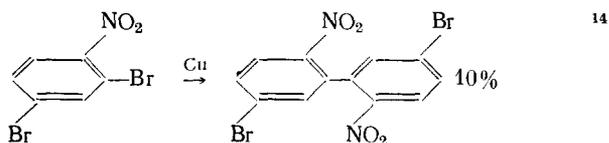
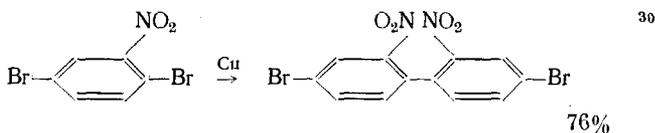


Приблизительно так же влияет и карбоксиалкильная группа. Так, метиловый эфир *o*-бромбензойной кислоты дает 2,2'-дикарбоксиметилдифенил с 80%-ным выходом¹⁴:



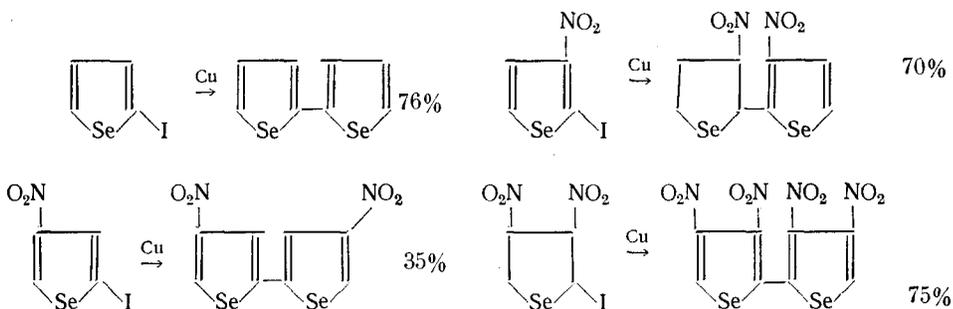
В то же время из метиловых эфиров *m*- и *p*-иодбензойных кислот получаются 3,3'- и 4,4'-дикарбоксиметилдифенилы с выходами лишь 15 и 25% соответственно¹⁴.

То, что галоид в *o*-положении к нитрогруппе активнее галоидов в *m*- и *p*-положениях, иллюстрируют следующие примеры:

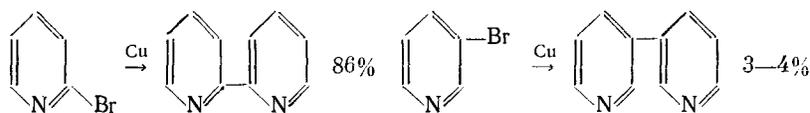


Фенильный заместитель в *p*-положении к атому галоида оказывает сильно активирующий эффект, а в *o*- и в *m*-положениях затрудняет реакцию. Так, *p*-, *o*- и *m*-иоддифенилы в присутствии меди при 225—260° дают изомерные трифенилы с выходами 97, 50 и 16% соответственно³¹.

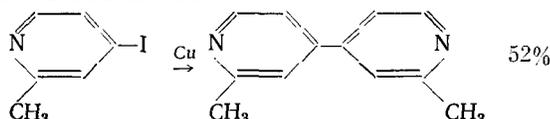
Интересные результаты получены для изомерных 2-иодселенофенов³²:



Эффект, подобный нитрогруппе, оказывает также атом азота в пиридиновом цикле. Он активирует атом галоида в положении 2, о чем можно судить по образованию 2,2'-дипиридила из 2-бромпиридина (выход 87%)^{33, 34}. 3-Галоидпиридины вступают в эту реакцию труднее³⁵⁻³⁷:



Галоид в положении 4 пиридинового цикла оказывается несколько более активным, чем в положении 3³⁸:

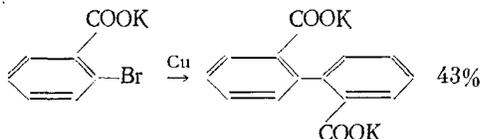


Фанта⁷ в результате обработки литературных данных высказал предположение о том, что электроположительные группы должны дезактивировать галоид в реакции Ульмана. Это предположение, однако, было отвергнуто более поздними работами (см. табл. Пв⁸), в особенности работой Форреста¹⁴.

Активирующий эффект заместителя зависит как от природы, так и от его положения относительно вступающего в реакцию атома галоида.

Уменьшение выхода диарила обычно наблюдается при наличии в ароматическом ядре таких групп, как $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ ^{6, 39}. Поэтому, чтобы достичь желаемых выходов продуктов, действие аминогруппы следует ослабить ацилированием, а гидроксильной и карбоксильной групп — этерифицированием (см. табл. Пв⁸).

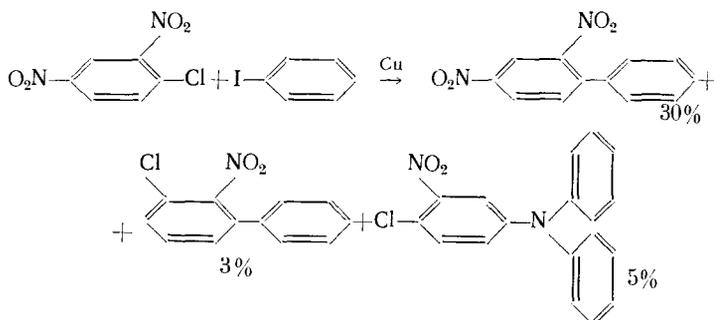
Хотя *o*-бромбензойная кислота реагирует с медью при 160° с образованием только медной соли бензойной кислоты и бромистой меди, проведение реакции Ульмана с калиевой солью этой кислоты позволяет получить с 43%-ным выходом дифенил-2,2'-дикарбоновую кислоту⁴⁰:



Метилвый эфир этой кислоты дает диметилвый эфир 2,2'-дифенил-дикарбоновой кислоты с выходом 82%⁶.

Для ароматических соединений, содержащих два или более атомов галоида, выход диарила всегда ниже, чем для моногалоидных производных^{7, 8}.

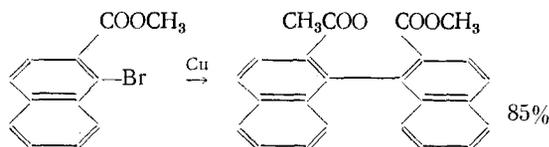
Некоторые нитрогаллоидбензолы подвергаются побочным реакциям, а именно восстановлению нитрогруппы. Так, при взаимодействии 2,4-динитрохлорбензола с иодбензолом образуются следующие продукты ¹⁴:



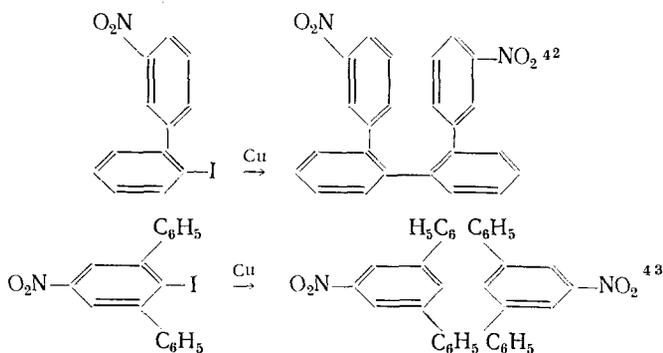
Определенное влияние на течение реакции Ульмана оказывают стерические факторы.

Такие объемистые заместители, как нитро-, алкильная, галоид-, алкокси- и карбоксигруппы, не препятствуют реакции Ульмана. Это подтверждается высоким выходом диариллов из 2,6-дизамещенных галоидбензолов (табл. 3, см. также табл. Пв ⁸).

1-Бром-2-метилнафталин ⁴¹, наоборот, совершенно инертен, что по-видимому, объясняется не только стерическим влиянием метильной группы. Известно, что алкильная и другие электроположительные группы в любом положении к атому галоида в нафталиновом ядре дезактивируют галоид, в то время как электроотрицательные (электрофильные) группы ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$) активируют его ⁴¹. Это подтверждается также высоким выходом диметилового эфира 1,1'-динафтил-2,2'-дикарбоновой кислоты из метилового эфира 1-бромнафтил-2-карбоновой кислоты ⁴¹:



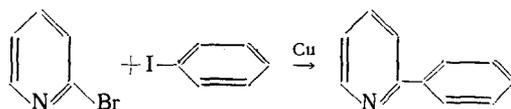
Стерические препятствия начинают ощущаться при введении таких заместителей, как фенильная, нафтильная группы, в 2,6-положениях к атому галоида в бензольном кольце:



Выходы диариллов в этих случаях очень низки.

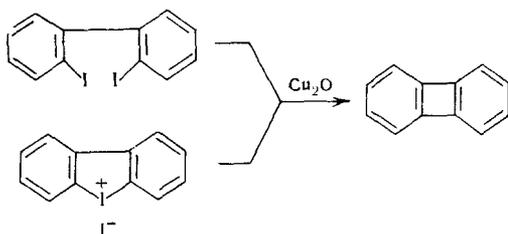
В обычных условиях, т. е. при одновременном нагревании смеси компонентов (А) и (Б) в присутствии меди образуется 2,3'-дипиридил с выходом только 7%⁴⁸.

2-Бромпиридин реагирует с иодбензолом, давая 2-фенилпиридин с выходом 50—55%⁴⁹.



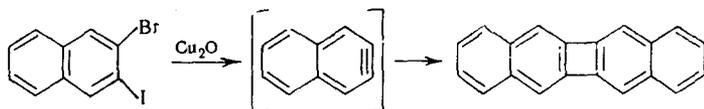
в. Синтез дифениленов

Нагреванием 2,2'-дигалоиддифенилов или 2,2'-дифенилиодоний иодида с окисью меди Лотропу удалось синтезировать дифенилены^{50, 51}:

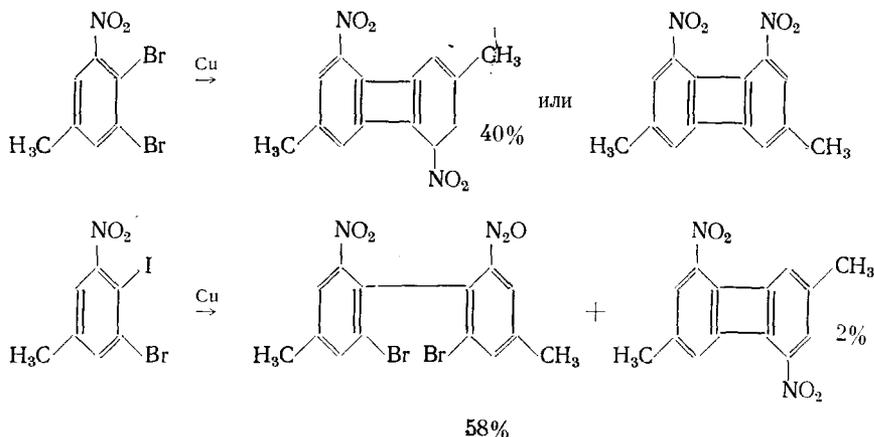


Впоследствии этим методом были синтезированы и многие другие дифенилены (см.⁸). В большинстве случаев эта реакция проводится в присутствии закиси меди, причем выходы дифениленов существенно зависят от ее качества^{52—54}.

На основании факта образования дибензодифенилена при нагревании 2-бром-3-иоднафталина с медной бронзой в диметилформамиде было предположено, что реакция идет через образование дегидронафталина, с последующей его димеризацией⁵⁶:



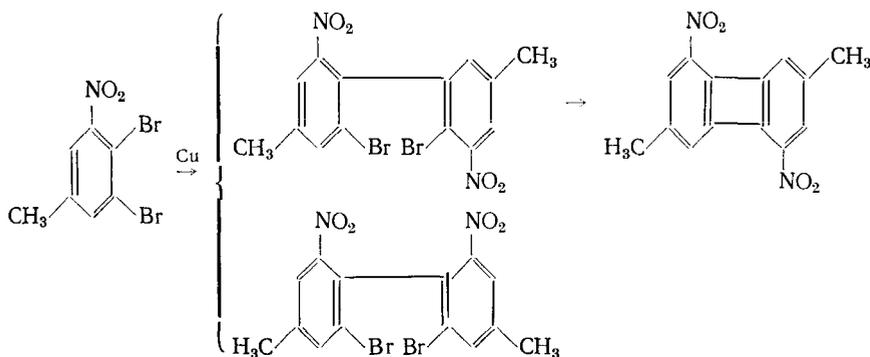
С другой стороны, дигалонитротолуолы дают следующие продукты⁵⁷:



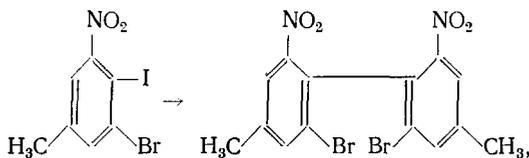
По мнению автора работы⁵⁷, диарилы не могут быть промежуточными продуктами при образовании дифенилена.

Более подробное рассмотрение этих работ и исследований последних лет⁵⁸⁻⁶⁰ позволяет выявить другие закономерности реакции. Так, Сальфельдом и Баумом⁵⁸, вопреки данным Лотропа^{50, 51}, установлено, что вместо закиси меди в синтезе дифениленов можно применять и металлическую медь. При этом выход дифениленов значительно повышается.

Строение дифенилена, синтезированного по методу, описанному в⁵⁷, было изучено в работе⁵⁹. Оказалось, что полученный в этих условиях продукт является 1,5-динитро-3,7-диметилдифениленом. Наряду с основным продуктом в этой реакции образуется также 2,2'-дибром-4,4'-диметил-6,6'-динитродифенил с выходом 20%. Вероятно, процесс протекает по следующей схеме:

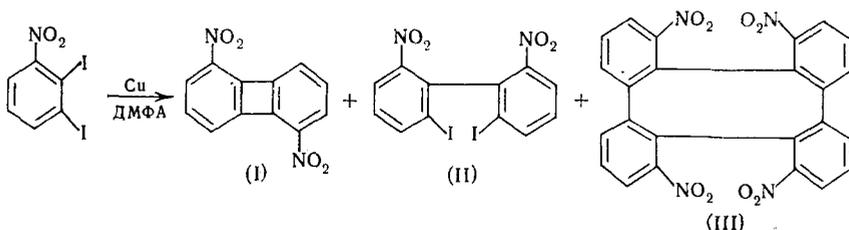


Как видно из схемы, образование дифенилена включает образование диарила как промежуточного продукта реакции. Поэтому легко объяснить факт образования из 3-бром-4-иод-5-нитротолуола диарила, а не дифенилена:

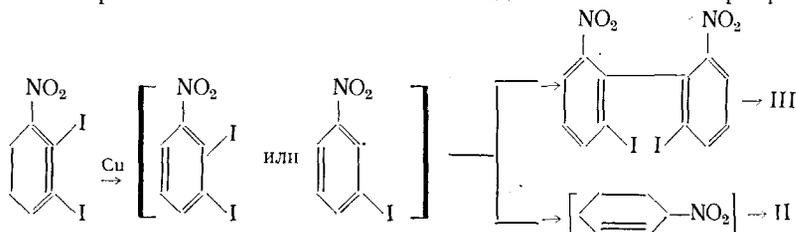


Полученный 2,2'-дибром-6,6'-дитолил в дальнейшую реакцию не вовлекается из-за наличия нитрогруппы в *m*-положении к галоиду.

При взаимодействии 2,3-диинитробензола с медью получен 1,5-динитродифенилен, 2,2'-дииод-6,6'-динитродифенил и 4,5,12,13-тетранитротетрафенилен⁶⁰:

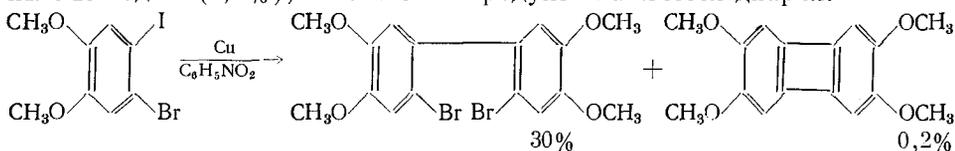


Образование основного продукта этой реакции — 1,5-динитродифенилена — авторы связывают с такой последовательностью превращений:



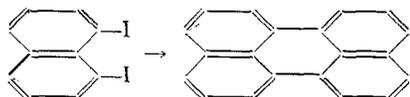
Согласно этой схеме дифенил получается из дегидробензола. Однако отсутствие в смеси 1,2-динитродифенилена (II) говорит против образования дегидробензола, так как в этом случае было бы равновероятным получение как 1,2-, так и 1,5-динитродифенилена (I).

Кроме того, показано⁶¹, что при реакции 4-бром-5-йодвератрола с медной бронзой в нитробензоле дифенилен образуется с незначительным выходом (0,2%), а основным продуктом является диарил:

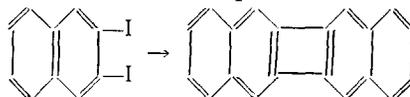


Таким образом, более подробное ознакомление с известными в литературе данными позволяет выявить близость реакций Ульмана и Лотропа. Образование в реакции Лотропа аринового промежуточного продукта, скорее всего, не имеет места. Как известно⁶², образование промежуточных соединений такого типа обычно сопряжено с усложнением состава смеси получающихся продуктов. В описываемых случаях этого не происходило.

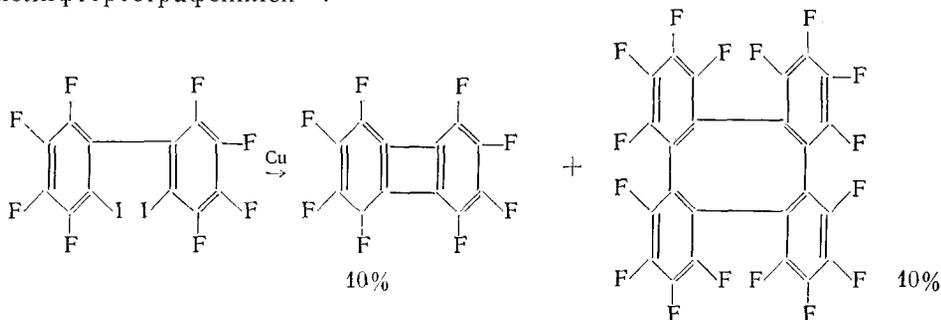
Кроме дифениленов из дигалоидариллов получены и другие циклические полиарилы. Так, из 1,8-дииоднафталина был синтезирован перилен⁶³:



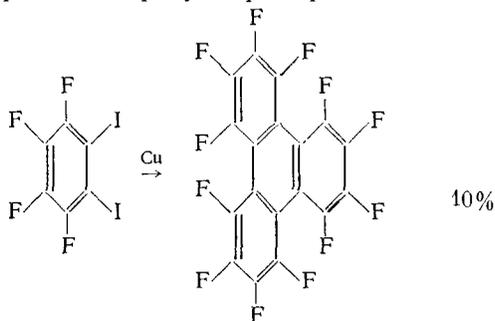
а из 2,3-дииоднафталина — дибензодифенилен⁶⁴:



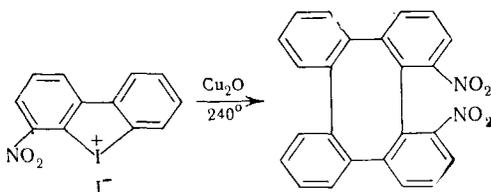
Из 2,2'-дииодоктафтордифенилена получены октафтордифенилен и полифтортетрафенилен⁶⁵:



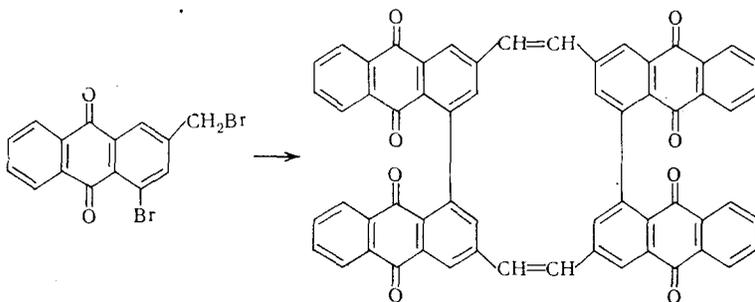
o-Дидиодтетрафторбензол образует тример:



Пиролиз 3-нитродифенилен-2,2'-диодидия при 340° в присутствии закиси меди дает динитротетрафенилен; дифенилен в продуктах этой реакции обнаружен не был ⁶⁶:



Другой интересный продукт получен из 2-бромметил-4-бромантрахинона ⁶⁷:



Имеются многие другие работы по дифениленам ⁶⁸⁻⁷⁸.

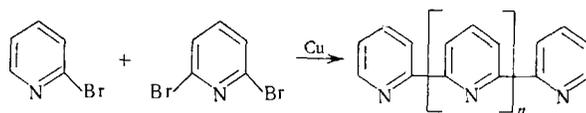
При реакции дигалоидариллов с моногалоидариллами получают различные полиароматические соединения.

г. Реакция бифункциональных галоидариллов

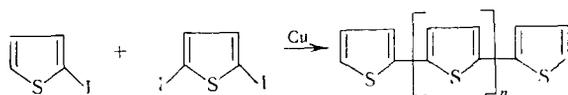
Реакцию бифункциональных галоидариллов можно разделить на 2 группы: 1) синтез циклических продуктов конденсацией двух молекул дигалоидарила и 2) синтез линейных продуктов из смеси дигалоидарила с моногалоидариллом.

В сущности, реакции, относящиеся к первой группе, были рассмотрены при обсуждении синтеза дифениленов. Реакция второй группы дает смесь три-, тетра-... и полифенилов; это скорее особый случай синтеза несимметричных диариллов. Полученные результаты сведены нами в табл. 6 (см. также табл. IV в ⁸).

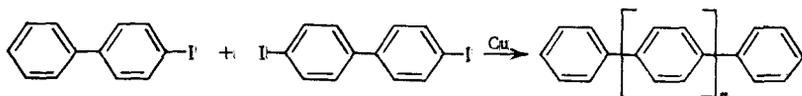
Взаимодействие 2-бромпиридина с 2,6-дибромпиридином приводит к ди-, три-, тетра-, пента- и гексапиридилам ⁷⁹:



Синтезированы также политиенылы^{80, 81}:



и полифенилы⁸²:



Продукты арилирования образуются с хорошими выходами тогда, когда один из галоидариллов активен, а активность другого несколько меньше^{83, 84}.

д. Условия эксперимента

В большинстве случаев к галоидарилу при определенной температуре постепенно добавляют медный порошок. Почти всегда применяют его избыток, чаще всего, трехкратный. В некоторых случаях используют 10-кратный избыток меди^{14, 17}.

За исключением некоторых случаев⁴¹, специальная очистка арилгалоида для проведения реакции Ульмана не требуется.

Выход диарила очень часто зависит от качества применяемой меди. Вопрос о влиянии качества меди, используемой в реакции, до сих пор является предметом дискуссий.

Часто в реакции используют торговую порошковую медь, известную под названием медная бронза¹⁴. Применяют также особую форму медной бронзы "Naturcupfer-C"^{6, 85}.

Торговая медная бронза содержит следы масла, но эти примеси легко удаляются промыванием спиртом или эфиром. По данным¹⁹, для синтеза диариллов предварительная обработка меди не требуется. Однако, применение торгового образца медного порошка не позволяет воспроизвести выходы 2,2'-динитродифенила¹⁶ и 2,2'-дипиридила^{86, 87}. В таких случаях уже давно применяют свежееосажденную медь⁸⁸.

Кледерер и Адамс⁸⁹ и Фогель⁹⁰ предлагают использовать в реакции Ульмана активированную медь. Активацию проводят обработкой медной бронзы иодом в ацетоне с последующим промыванием смесью ацетона и соляной кислоты, а затем чистым ацетоном при применении 10-кратного избытка активированной таким образом меди из *o*-иоднитробензола получен 2,2'-динитродифенил почти с количественным выходом¹⁷.

В некоторых работах^{19, 91} указано, что иногда механически загрязненная медь дает лучшие результаты, чем свежееосажденная. Так, эффективна «литографическая медь», содержащая 0,2—0,5% кислот жирного ряда с длинной цепью (главным образом — стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и др.¹³). Используют также электролитическую медь, обработанную стеариновой кислотой⁹².

Лотроп^{50, 51} нашел, что при синтезе дифениленов из 2,2'-дигалоиддифенила или из 2,2'-дифенилениодонийиодида, закись меди дает очень хорошие результаты, в то время как медный порошок в этих случаях совершенно неактивен. Вопреки этим данным, установлено^{93, 94}, что свежееосажденная медь дает вполне удовлетворительные выходы дифениленов. «Гаттермановский преципитатный медный порошок» дает еще лучшие результаты⁹⁵.

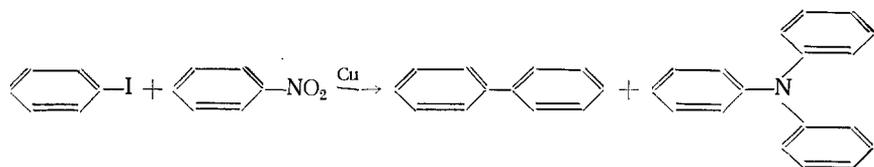
Изучение реакции получения дифениленов в присутствии закиси меди, продажного медного порошка и меди, приготовленной по методике⁸⁸ показало⁵⁸, что в последнем случае наблюдаются лучшие результаты.

Кроме вышеуказанных одним из решающих факторов для успешного протекания реакции Ульмана является температурный режим реакции. Реакцию Ульмана проводят в очень широком интервале температуры, от 60¹⁷ до 360°⁹⁶. В большинстве случаев этот интервал лежит в пределах от 150 до 280° (см. табл. 4,5 на стр. 2215 и 2216, а также табл. в^{7, 8}). Иногда высокая температура может являться причиной образования побочных продуктов. Например, для соединений, содержащих нитрогруппу, температуру реакции нельзя поднимать выше 200°, так как это способствует окислительно-восстановительным процессам^{13, 14}.

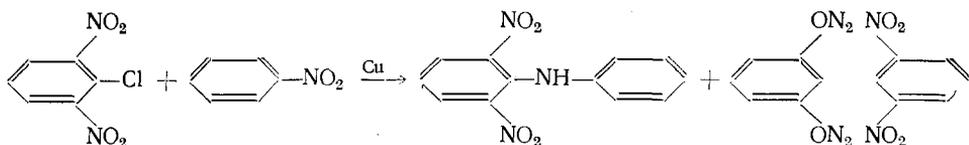
Реакцию Ульмана часто проводят в растворителях. При этом побочные реакции, которые могут иметь место в случае лабильных галоидариллов, до некоторой степени подавляются.

В качестве растворителей применяют нитробензол, толуол, нафталин, *p*-цимол, дифенил, антрацен, диметилформамид (ДМФА) и др.

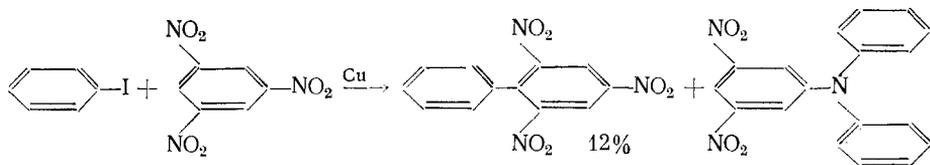
Форрест¹⁴, применяя в качестве растворителя нитробензол, нашел, что иодбензол в присутствии меди вовлекается в следующую реакцию:



При проведении реакции 2,6-динитрохлорбензола в кипящем нитробензоле наблюдалось образование продукта, отвечающего восстановлению нитрогруппы, а также диарила с очень низким выходом⁹⁶:



При обработке смеси иодбензола и 1,3,5-тринитробензола медью образование диарила вовсе не наблюдается¹⁴:



Таким образом, нитробензол нельзя считать инертным растворителем в реакции Ульмана. Более приемлемыми растворителями являются высококипящие углеводороды — дифенил, *p*-цимол, нафталин и др.

В последнее время все чаще применяют ДМФА⁹⁷. Преимуществом ДМФА является способность смешиваться с водой, что облегчает выделение продуктов реакции. Кроме того, некоторые галоидариллы, малореакционноспособные в других растворителях, в ДМФА дают диарилы с хорошим выходом^{11, 33, 34, 41, 97}. Так, например, из относительно неактивного *m*-иоднитробензола был получен 3,3'-динитродифенил с выходом

82%¹¹ (см. стр. 2199). Из 3-иод-5-нитротолуола — получен 3,3'-диметил-5,5'-динитродифенил с выходом 71%⁹⁸. Получены с хорошими выходами дипирролы⁹⁹⁻¹⁰², дифураны¹⁰³ и дитиенилы^{104, 105}. В ДМФА хорошие выходы диариллов дают арилгалоиды, содержащие альдегидную¹⁰⁶, кетонную^{107, 108} и амидную¹⁰⁹ группы.

Опубликовано всего лишь несколько работ^{30, 37, 110, 111}, где ДМФА применяют для синтеза несимметричных диариллов, причем выходы относительно низки.

К недостаткам ДМФА следует отнести его свойство способствовать реакции дегалоидирования^{26, 108, 112} и реакции обмена галоидов¹³.

Кроме этих растворителей, в реакции Ульмана применяли толуол²⁵, бензол^{102, 113, 114}, декан, декалин, псевдокумол, тетралин^{33, 115-118}, ксилол^{32, 118}, дифениловый эфир¹¹⁹, дитоллил⁷³, пиридин¹²⁰, хинолин¹²¹ и др. Применяют также песок^{19, 20, 23} в качестве инертного разбавителя и теплоносителя. В некоторых случаях используют вместо песка поваренную соль, что облегчает выделение продуктов из спекшейся массы⁸⁷.

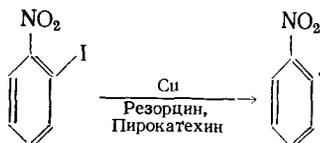
Реакцию Ульмана чаще всего проводят на воздухе. В некоторых случаях применяют ток водорода или азота¹²². Как утверждают некоторые авторы¹²³, эти меры предосторожности излишни, если исходные и конечные продукты реакции не чувствительны к кислороду воздуха. Однако весьма вероятно, что инертная атмосфера благоприятствует хорошему выходу продуктов, сохраняя от окисления медный порошок, особенно — активированный^{89, 90}.

3. Механизм реакции

Механизм реакции Ульмана, как и механизмы некоторых других органических реакций, до сих пор является предметом споров и дискуссий^{8, 14}. Существует несколько точек зрения на механизм, однако ни одна из них не является вполне обоснованной.

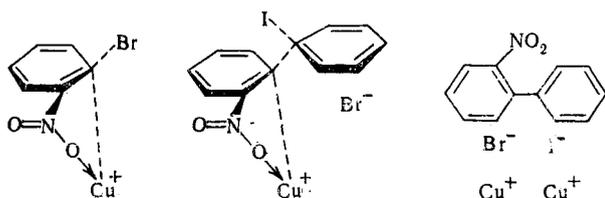
При обработке галоидбензолов медью или натрием Рапсон и Шутлевортс^{124, 125} получили соответствующие дегалоидированные продукты. Они предположили, что образование этих продуктов происходит вследствие отрыва атомов водорода из растворителя свободным радикалом, образующимся в ходе реакции. Для подтверждения этого предположения галоидбензолы обрабатывали медной бронзой в избытке этилового эфира бензойной кислоты в запаянной ампуле; из реакционной смеси выделили 2-карбоксидифенил и 4-карбоксидифенил. Авторы сделали вывод, что диарил в реакции Ульмана возникает в результате сочетания свободных фенильных радикалов. Точки зрения о свободно-радикальном течении реакции Ульмана придерживаются Белл и Морган¹²⁶.

Для решения вопроса о промежуточной фазе (арильный радикал или ариланион) реакции Ульмана, рассмотрено поведение *o*- и *p*-иоднитробензолов и *o*-бромнитробензола в избытке резорцина и пирокатехина¹²⁷. При этом показано, что выход дегалоидированного продукта (нитробензол) для опытов с пирокатехином больше, чем с резорцином, хотя критическая окислительная постоянная резорцина (1,043) больше, чем пирокатехина (0,742). Эти результаты, по мнению авторов¹²⁷, подтверждают свободно-радикальный механизм реакции Ульмана:



Вопреки этим выводам, Фанта^{7,8} на основе обработки литературных данных (им рассмотрено ~500 работ) пришел к мысли, что механизм этой реакции имеет явно ионный характер. Он полагает, что реакция в основном состоит из двух стадий; первая из них включает нуклеофильную атаку металлической медью связи углерод — галогид, в результате которой на поверхности металла образуется арилмедный комплекс. При этом Фанта считает, что успешность протекания этой стадии сильно зависит от чувствительности ароматических галогенидов к нуклеофильной атаке вообще.

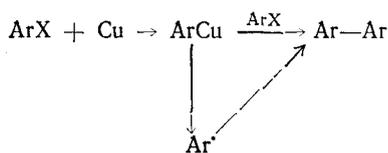
Вторая стадия включает реакцию арилмедного комплекса со второй молекулой исходного арилгалогенида с образованием диарила и галогенида меди. Эта стадия больше всего зависит от факторов пространственного строения.



Таким образом, Фанта исключает образование свободных радикалов в реакции Ульмана.

Форрест¹⁴ на основе огромного экспериментального материала и обработки литературных данных также предлагает ионный механизм реакции Ульмана.

Другие авторы¹²⁸ формулируют механизм реакции Ульмана несколько иначе. Они считают, что реакция состоит из двух стадий; первая заключается в образовании медьорганического соединения. Вторая стадия — получение диарила — может протекать двояким образом, т. е. диарил может образоваться или за счет атаки медьорганического соединения исходным галогидарилом, или в результате соединения двух свободных радикалов, получающихся вследствие диспропорционирования медьорганического соединения. Считают, что больше половины диарила образуется в результате атаки медьорганического соединения исходным арилгалогенидом.



Как видно из вышеизложенного, вопрос о механизме реакции Ульмана является спорным.

В качестве аргументов, поддерживающих точку зрения о свободно-радикальном течении реакции, принимаются факты образования аномальных продуктов, таких как 2- и 4-дифенилкарбоновые кислоты из иодбензола и метилового эфира бензойной кислоты¹²⁵; 2,6-динитродифенил и из иодбензола и *m*-динитробензола и 2,4,6-тринитродифенил из иодбензола и *симм*-тринитробензола¹¹. Нерстен¹²⁷ основываясь на образовании углекислого газа с выходом 2,6% при нагревании смеси бензойной кислоты в *o*-иоднитробензоле с медью при 201—208°, заключил, что дегалогенирование, наблюдавшееся в работах^{129—131}, происходит с участием промежуточных свободных радикалов.

Однако, как показано работой Форреста¹⁴, образование побочных продуктов наблюдается в случае сильнозатрудненных арилгалогенидов и практически отсутствует для простых арилгалогенидов.

Фанта⁸ нашел, что при взаимодействии, иодбензола с *m*-динитробензолом в условиях реакции Ульмана, получается несколько иное распределение продуктов, чем при обработке *m*-динитробензола перекисью бензоила при 100° (свободно-радикальная реакция) или при разложении диазонийхлорида в *m*-динитробензоле (свободно-радикальная реакция по Гомбергу — Бахману) (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

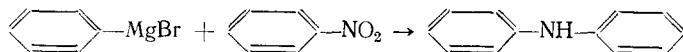
Исходные вещества и условия реакции	Распределение выходов (%) продуктов-изомеров динитродифенила	
	2,4-	2,6-
	0	8
	8	1
	2	0,2

Сторонники ионного механизма включают в реакцию Ульмана в качестве промежуточной стадии образование медьорганического комплекса или соединения. Поэтому их внимание привлекли вопросы получения и реакционной способности медноарильных производных.

Впервые медьорганические соединения такого типа синтезировали Райх¹³², а затем Гильман и Штрали¹³³, Штарк с сотр.¹³⁴ и Коста с сотр.¹³⁵. В последней работе установлены оптимальные условия образования фенилмеди. В последнее время получению и изучению свойств медьорганических соединений посвящено несколько работ Левина и Коэйна^{128, 136, 137} и другие работы¹³⁸⁻¹⁴⁷.

Получены также дифенилмедь и диметилмедь¹⁴⁸ и показано, что они устойчивы при температуре кипения ТГФ (64°).

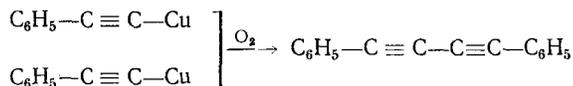
При гидролизе дифенилмедь дает бензол, но не диарил. Показано, что фенилмедь в реакцию с альдегидами вступает как типичный реактив Гриньяра: например, с бензальдегидом дает бензгидрол с выходом 24%¹³³. Форрест показал¹⁴, что добавление в реакционную смесь нитросоединений, альдегидов и кетонов подавляет основную реакцию Ульмана. Образование трифениламина при проведении реакции иодбензола с медью в нитробензоле можно отнести к типичным реакциям металлоорганических соединений с нитробензолами, хотя фенилмагнибромид с нитробензолом дает не трифениламин, а только дифениламин¹⁴⁹:



Изучено термическое разложение фенилмеди, *p*-толилмеди, фенилсеребра и *p*-толилсеребра^{150, 151} и установлено, что процесс идет через образование свободных радикалов, так как продуктами реакции являются диарилы и бензолы. При добавлении в смесь акцептора свободного радикала (*p*-бензхинон) выходы продуктов резко понижаются. Образование свободных радикалов наблюдается также при разложении метилмеди¹⁵⁰. Другие авторы утверждают, что термическое разложение протекает по бимолекулярному механизму, в котором димер формируется через медьорганическое соединение¹⁵¹.

Изучено также термическое разложение *цис*- и *транс*-этиленмедных соединений и показана возможность их димеризации¹⁵¹.

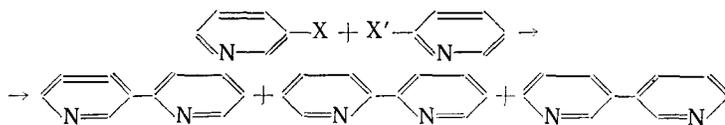
Необходимым условием для получения диариллов из арилмеди является присутствие в смеси окислителей. Как показали Гильман и Штрали¹³³, фенилмедь в воздухе окисляется в течение 2 часов и дает дифенил. В инертной же атмосфере фенилмедь устойчива в течение 36 часов, но дает дифенил. С этим согласуется и давно известная реакция получения диацетиленов¹⁵²:



Кроме того, присутствие свободных радикалов в реакционной смеси приводит к образованию побочных продуктов. Как утверждают Левин и Коейн¹²⁸, при проведении реакции *p*-иодтолуола с медью в хинолине, 8-метилхинолине или 1-метилнафталине около половины диарила образуется из свободных радикалов, которые возникают вследствие диспропорционирования фенилмеди. Образования побочных продуктов они не наблюдали. Однако свободные радикалы, возникающие при разложении перекиси бензоила в хинолине¹⁵³ и в 2-метилнафталине¹⁵⁴ дают различные фенилзамещенные хинолины и 2-метилнафталины. Разложение перекиси бензоила в хлор- и бромбензолах¹⁵⁵ дает 2-, 3- и 4-хлор- и -бромдифенилы, дигидрофенилы, дифенил-, хлор- и бромбензойные кислоты, дихлор- и дибромтетрагидроокватерфенилы и др. Разложение же хлористого фенилдиазония в пиридине дает почти с 80%-ным выходом смесь 2-, 3- и 4-фенилпиридинов¹⁵⁶.

Отсутствие таких продуктов в опытах Левина и Коейна¹²⁸ ставит под сомнение их предположение о радикальном характере реакции Ульмана.

Для оценки реакционной способности атомов галоида полезны работы авторов данного обзора^{37, 48, 49, 157-159}. На примере синтеза 2,3'-дипиридила предложен новый метод синтеза несимметричных диариллов. Нагревание 3-иодпиридина с медью в кипящем ДМФА при добавлении по каплям 2-хлорпиридина приводит к 2,3'-дипиридилу с выходом 40—42%. В то же время нагревание смеси всех реагентов сразу дает 2,3'-дипиридил с выходом только 7%¹⁵⁷.



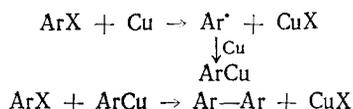
Замена в этой реакции 3-иодпиридина на 3-хлорпиридин, а 2-хлорпиридина на 2-иодпиридин не привела к 2,3'-дипиридилу. Были взяты и другие галоидпиридины (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

X в 3-X-пиридиле	X' в 2-X'-пиридиле	Выход 2, 3'-дипиридила в % к 3-бромпиридину	Выход 2, 2'-дипиридила в % к 3-бромпиридину	Выход 3, 3'-дипиридила в % к 3-бромпиридину
Cl	Cl	2—4	3	0
Cl	Br	Следы	70	0
Br	Cl	35	2,5	3—4
Br	Br	28—30	45	4
I	Cl	40—42	2	8
I	Br	32—35	45—47	7—8

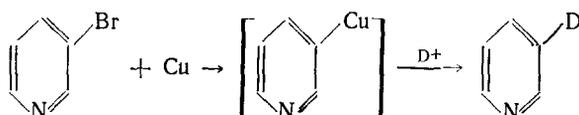
Таким образом, активность галоидов в первой стадии — образования арилмедного соединения — возрастает от хлора к иоду, а во второй стадии — разложения арилмедного соединения — от иода к хлору. Арилмедное соединение образуется, очевидно, через свободный радикал.

В качестве наиболее вероятной предложена следующая схема реакции Ульмана:

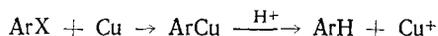


По предложенной схеме первая стадия реакции включает расщепление связи углерод — галоид с образованием свободного арилрадикала. Последний и дает медьорганическое соединение. Затем следует вторая стадия — образование диарила в результате нуклеофильной атаки исходного галоидарила медьорганическим соединением.

Образование медьорганического соединения в реакции Ульмана согласуется с наблюдаемым дегалоидированием исходного продукта^{129, 130, 160–162}, а также с образованием пиридина из 3-бромпиридина в присутствии меди при высокой температуре^{35–37}. В последнем случае пиридин образуется вследствие разложения получающегося в ходе реакции медьорганического соединения кислотными агентами. При разложении реакционной смеси, полученной в реакции Ульмана с 3-бромпиридином, раствором DCl в D₂O получен 3-D-пиридин¹⁶³.



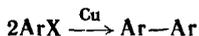
Реакционную способность арилгалоидов можно оценить также по выходу продуктов дегалоидирования. Такое дегалоидирование впервые наблюдал Ульман¹⁶⁰ при взаимодействии 2-хлор-3,5-динитробензойной кислоты с медью; причем главным образом была получена 3,5-динитробензойная кислота. Дегалоидирование наблюдается также при осуществлении этой реакции в присутствии тетрагидронафталина¹⁶¹, спирта¹⁶², бензойной кислоты^{129, 132}. Последний метод применяют для дебромирования различных нитробромнафталинов¹³¹. Процесс дегалоидирования протекает по схеме:



Как установил Смит¹²⁹, при взаимодействии пикрилхлорида с медью в присутствии бензойной кислоты образуется 1,3,5-тринитробензол с выходом только 20%, в то время как 2,4-динитрохлорбензол и *o*-нитрохлорбензол дают 1,3-динитро- и нитробензолы с выходами, соответственно 52 и 59%. Следовательно, увеличение числа электроотрицательных заместителей, в данном случае нитрогрупп, в орто-положении к атому галонда дезактивирует арилгалоид в первой стадии реакции Ульмана. Однако это должно благоприятствовать течению второй стадии, так как электроотрицательные группы в орто-положении к галоиду должны активировать связь углерод — галоид по отношению к нуклеофильной атаке.

Действительно, взаимодействие иодбензола, пикрилхлорида и меди при 135° идет со взрывом и приводит к несимметричному диарилу^{164, 165}.

Сводка симметричных диариллов, синтезированных реакцией Ульмана по схеме:



Заместители в ArX	X	Температура реакции, °С	Условия реакции	Выход диарила, %	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
Ar-ФЕНИЛ					
2,3,4,5,6-Пентафтор-	Cl	320—360	—	73	170
3-Бром	I	—	DMFA	30	11
2-Нитро-	Cl	315—325	—	66	24
То же	I	190—240	—	96	17
3-Нитро-	I	—	DMFA	—	11
3,4,5,6-Тетрафтор-2-нитро-	Br	—	DMFA	—	171
3,4,5,6-Тетрафтор-2-метил-	Br	—	DMFA	—	171
3,4,5,6-Тетрафтор-2-циан-	Br	—	DMFA	—	171
2-Иод-6-нитро-	I	—	DMFA	6,46	172
3-Метил-	I	—	—	—	84
4-Метил-	I	—	—	16	167
3-Нитро-5-метил-	I	—	DMFA, ток N ₂	71	98
4-Метокси-	I	—	—	12	167
2-Метил-3-метокси-	I	—	—	—	173
3-Бром-4-метил-6-нитро-	I	70	DMFA	77	174
2,6-Диметил-4-нитро-	I	—	DMFA, ток N ₂	60	98
2-Метил-4-метокси-6-нитро-	Br	200—230	—	65	175
То же	Br	190	Нитробензол	59	175
2-Формил-6-нитро-	I	—	—	—	176
2,3-Диметокси-	I	250	—	70—83	177
2,4-Диметокси-	I	220	—	—	177, 178
—	—	—	—	73	59
2,5-Диметокси-	I	220	—	—	178
3,4-Диметокси-	I	220—250	—	—	179
2,3-Диметил-3,4-диметокси-	I	260	—	13	180
2-Хлор-4,5-диметокси-	Cl	230—250	—	31—36	177
3-Метил-5,6-диметокси-	Br	300	—	18,5—20	177
2,3-Диметил-5,6-диметокси-	Br	280—300	—	17—20	177
3,4-Диметил-2,5-диметокси-	I	220	—	—	181
2,4,5-Триметокси-	I	—	—	—	177
3-Формил-4-метокси-	I	—	—	—	182
2-Бром-4-карбоксиметил-5-нитро-	I	150—225	—	40	174
2-Фенил-	I	—	—	—	31
3-Фенил-	I	225—260	—	16	31
4-Фенил-	I	225—260	—	97	31
3-Метил-4-(<i>o</i> -толил)-	I	200—240	<i>m</i> -Дитолил	—	83
2-(<i>p</i> -Дифенил)-	I	230—290	—	49,5	24
2-(<i>o</i> -Дифенил)-	I	215—225	—	28	24
4-(<i>m</i> -Дифенил)-	I	320	—	10	24
2-(2-Азо-4-метилфенол)-3-хлор-	Cl	30	Пиридин + толуол	92	183, 184
2-(2-Азо-4-метилфенол)-3-бром-	Br	—	—	—	183, 184
2-(1-Азо-2-нафтол)-	Br	—	—	45	183, 184
2-(1-Азо-2-нафтол)-3-хлор-	Cl	—	—	—	183, 184
2-(1-Азо-2-нафтол)-3-бром-	Br	—	—	—	150, 184
2-Фенантрин-	I	—	—	—	84

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
3-Фенантрил-	I	250	Дифенил		172
То же	I	200—240	—	39	176
3-Фенантрил-6-нитрил-	I	—	ДМФА	22	176
9,10-Дигидро-2-фенантрен	I	—	—	—	84
10,11-Дигидро-5л-добенз (а, б)- циклогептан	Cl	—	Бензол	—	113
9-Метил-9-флуорен-	Cl	—	Бензол	—	114
2-Перилен-	I	250	—	—	185
3-Бензантрон-	Cl	280—300	—	4,3	186
То же	Bg	250—270	—	6,3	186
„ „	I	280—300	—	12,7	186
„ „	I	300—320	—	11,3	186
2-Дибензфураи-	I	200—220	—	58	187
3-Метокси-2-добензфуран-	I	180—220	—	65	187
2-Метокси-5-флавои-	I	250—260	—	—	182
4-Метокси-3-флавои-	I	250—260	—	—	182
Ag=ФУРАН					
5-Нитро-2-фураи-	I	—	ДМФА	76	103
5-Формил-2-фураи-	I	—	ДМФА	50	103
5-Карбометокси-2-фураи-	Bg	—	ДМФА	68	103
5-Бензоил-2-фураи-	Bg	—	ДМФА	—	103
3-Метил-5-карбометокси-2-фураи-	Bg	—	ДМФА	62	103
Ag=2-ПИРРОЛ					
3,4-Диметил-5,5-дикарбоэтокси-	I	—	ДМФА	31,6	101
3,5-Диметил-4-карбоэтокси-	I	—	ДМФА	17,6	101
4-Метил-3-этокси-5-карбоэтокси-	I	—	ДМФА	28,6	101
1,3,5-Триметил-4-карбоэтокси-	I	160—225	В запаивной трубке	58,6	188
4-Метил-3-этокси-5-карбоэтокси-	I	—	ДМФА	30	101
4-Метил-3,5-дикарбометокси-	I	—	ДМФА	60	102
3-Метил-4-карбометокси-5-карбоэтокси-	I	—	ДМФА	21	102
4-Метил-3,5-дикарбоэтокси-	I	—	ДМФА	61—65	101, 102
То же	I	—	Бензол	77	102
„ „	I	—	Нитробензол	38,4	102
„ „	Bg	180—210	В запаивной трубке	54	99
4-Метил-3-карбоэтокси-5-карбоксифенил	I	—	ДМФА	77	101
4-Метил-5-карбоксиэтил-3-карбокси- фенил	I	—	ДМФА	27	101
4-Метил-3,5-дикарбоксифенил	I	—	ДМФА	56	101
2,4-Диметил-5-карбоксиэтил-3-пиррол	I	—	ДМФА	25	102
2-Пиридил-	Bg	—	—	72—74	189
2-Пиридил-	Bg	—	ДМФА	86	33, 34
То же	Bg	—	Тетралин	25	33
„ „	Bg	—	Декалин	50,6	33
„ „	Bg	—	Декалин	60,7	33
„ „	Bg	—	p-Цимол	63,4	33
„ „	Bg	—	Псевдокумол	65,4	33
„ „	Bg	—	Дифенил	72	33
3-Пиридил-	Bg	—	То же	3—4	159
То же	I	—	„ „	7—8	48
4-Пиридил-	Cl	—	„ „	—	157, 158
2-Хинолил-	X	—	ДМФА	—	34
4,5-Диметил-2-пиримидил-	Bg	—	ДМФА	26	190

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
4-Фенил-2-пиримидил-	Br	—	ДМФА	20	191
2-Фенил-6-метил-4-пиримидил-	I	—	<i>p</i> -Цимол	28	192
4-Нитро-2-карбоксиметил-3-тиофен-	Br	—	ДМФА	73	105
Ar=2-СЕЛЕНОФЕН					
3-Нитро-		—	Ксилол	76	193
5-Нитрил-	I	—	То же	70	193
3,5-Динитро-	I	—	„ „	35	193
5-Ацетил-	I	—	„ „	75	193
10:12- <i>o</i> -Барен-	I	—	„ „	55	193
9:10- <i>m</i> -Барен-	I	—	ТГФ	—	194
Ферроценил-	I	—	ТГФ	—	194
	I	—	—	52	195
	Br	—	—	35	195
	Cl	—	—	7,1	195

ТАБЛИЦА 5

Сводка несимметричных диарил; синтезированных реакцией $AgX + Ar'X' \xrightarrow{Cu} Ag-Ar'$

Заместители в AgX	Заместители в Ar'X'	X	X'	Температура реакции, °C	Условия реакции	Выход диарила, %	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
Ar=ФЕНИЛ	Ar'=ФЕНИЛ						
2-Метокси-	2, 3, 5, 6-Тетрафтор-	Br	Br	252	В запаянной ампуле	—	196
3, 4-Диметокси-	4-Нитро-	I	I	200—250	—	14—16	179
2-Карбоксиметил-	3, 4-Диметокси-	Br	I	—	—	—	179
2-Метокси-5-карбоксиметил-	2, 6-Диметокси-	I	I	220	—	—	197
	2, 3, 6-Триметокси-	I	I	220	—	—	197
	2, 4, 5-Триметокси-	I	I	220	—	—	197
3, 4-Диметокси-5-карбоксиметил-	2-Метокси-	I	I	220	—	—	197
2, 3, 4-Триметокси-5-карбоксиметил-	4-Нитро-	Br	I	—	—	18	119
4-Фенил-	2-Нитро-4-метокси- Без заместителя	Br	I	250—265 300	В запаянной ампуле	11 65—69	119 198
4- <i>p</i> -Дифенил-	2-Метил-	I	I	190—260	—	34	199
	3-Метил-	I	I	190—260	—	37	199
	4-Метил-	I	I	190—260	—	17	199
2-Флуорен-	Без заместителя	I	I	—	—	53	84
	2-Метил-4- <i>m</i> -толлил-	I	I	—	Дифенил	44	83
9, 10-Дигидро-2-фенантрен-	Без заместителя	I	I	—	—	50	84
2-Дибензфуран-	То же	I	I	180—220	—	58	187
	2-Метокси-	I	I	180—220	—	57	187
	3-Метокси-	I	I	180—220	—	60	187
3-Метокси-2-дибензфуран-	Без заместителя	I	I	180—260	—	60	187
2-Тиофен-	То же	I	I	160	Хинолин	50	121
2-Пиридил-	» »	Br	I	—	—	50—55	49
2-Пиридил-	3-Пиридил-	I	Cl	—	—	40—42	48
2-Пиридил-	4-Пиридил-	Br	Cl	—	—	14,5—20	157, 158

Продукты из бифункциональных и монофункциональных галоидариллов

Бифункциональный галоидарил	Монофункциональный галоидарил	Продукт реакции	Температура реакции, °С	Условия реакции	Выход продукта, %	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7
1, 4-Диодбензол То же » » » »	<i>o</i> -Иодтолуол	1, 3-Диметил- <i>p</i> -терфенил	220—240	Дитолил	38	83
	<i>m</i> -Иодтолуол	1, 3-Диметил- <i>p</i> -терфенил	—	<i>m</i> -Дитолил	33	83
	1, 2-Диметокси-4-иодбензол	3, 4, 3 ^{II} , 4 ^{II} -Тетраметокси- <i>p</i> -терфенил	220—250	—	—	179
	4-Иод-3, 3'-диметилдифенил	2, 3, 2 ^{III} , 3 ^{IV} -Тетраметил- <i>p</i> -квинкви- фенил	—	—	—	83
1, 3-Диод-2, 5-диметоксибензол	2, 4-Диметокси-иодбензол	2, 4, 2, 5, 2, 4-Гексаметокси- <i>m</i> -терфе- нил	—	<i>m</i> -Дитолил	50	178
1, 3-Диод-4, 6-диметоксибензол	2, 5-Диметокси-иодбензол	2, 5, 4'6'2 ^{II} , 5 ^{II} -Гексаметокси- <i>m</i> -тер- фенил	220	—	41	83
1, 3-Дибром-2, 5-динитробензол	Иодбензол-(2, 4, 6-D ₃)	2'4'-Динитро- <i>m</i> -терфенил (2, 4, 6, 2 ^{II} , 4 ^{II} , 6 ^{II} -D ₆)	190—200	В токе N ₂	35	200
4, 4-Диоддифенил То же » »	<i>o</i> -Иодтолуол	2, 2 ^{III} -Диметил- <i>o</i> -кватерфенил	200—240	<i>m</i> -Дитолил	45	83
	<i>m</i> -Иодтолуол	3, 3 ^{III} -Диметил- <i>p</i> -кватерфенил	—	<i>m</i> -Дитолил	42	83
	4-Иод-3, 3'-диметилдифенил	3, 3 ^{III} , 2 ^{IV} , 3 ^V -Тетраметил- <i>p</i> -гексафе- нил	—	<i>m</i> -Дитолил	43	83
4, 4'-Диод-3, 3'-диметилдифенил То же » »	Иодбензол	2 ^I , 3 ^{II} -Диметил- <i>p</i> -кватерфенил	200—240	Дифенил, в токе N ₂	—	83
	<i>o</i> -Иодтолуол	2, 2', 3 ^{II} , 2 ^{III} -Тетраметил- <i>p</i> -кватерфе- нил	—	<i>m</i> -Дитолил	39	83
	<i>m</i> -Иодтолуол	3, 2', 3 ^{II} , 3 ^{III} -Тетраметил- <i>p</i> -кватерфе- нил	—	<i>m</i> -Дитолил	40	83
4, 4-Диод-2, 2'-диметилдифенил	<i>o</i> -Иодтолуол	2, 3', 2 ^{II} , 2 ^{III} -Тетраметил- <i>p</i> -кватерфе- нил	—	—	65	83
4, 4-Диод- <i>p</i> -терфенил То же » » » »	Иодбензол	<i>p</i> -Квинквифенил	200—240	Дифенил, в токе N ₂	52	83
	<i>o</i> -Иодтолуол	2, 2 ^V -Диметил- <i>p</i> -квинквифенил	200—240	Дифенил	47	83
	<i>m</i> -Иодтолуол	3, 3 ^V -Диметил- <i>p</i> -квинквифенил	—	<i>m</i> -Дитолил	49	83
	4-Иод-3, 3'-диметилдифенил	3, 3', 2 ^V , 3 ^{VI} -Тетраметил- <i>p</i> -гептафенил	—	<i>m</i> -Дитолил	37	83
	Иодбензол	3, 3 ^{III} -Диметил- <i>p</i> -квинквифенил	200—240	Дифенил, в токе N ₂	42	83
2, 7-Диодфлуорен То же	Иодбензол	2, 7-Дифенилфлуорен	—	Дифенил	42	83
	<i>o</i> -Иодтолуол	2, 7-Ди-(<i>o</i> -толил)-флуорен	—	<i>m</i> -Дитолил	39	83

Обсуждаемая схема согласуется также со следующими фактами: электроотрицательные группы в орто-положении к атому галоида в галоидарилах активируют его в реакции Ульмана; при реакции иодбензола с медью в присутствии нитробензола образуется трифениламин¹⁴; при взаимодействии иодбензола с медью в присутствии *m*-динитробензола и *симм*-тринитробензола образуются *m*-динитробензол и 1,3,5-тринитродифенил¹⁴.

Следует отметить, что некоторые аспекты рассматриваемой реакции, например влияние растворителей на выход продукта, влияние количества и качества меди на течение главной и побочной реакций, природа стабилизации промежуточного медьарильного соединения остаются еще нерешенными. Применение новых эффективных методов анализа и разделения продуктов реакции (УФ-, ИК-, ЯМР-, масс-спектры, газожидкостная хроматография и т. д.) может и должно существенно расширить наши познания в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Meuer, *Helv. chim. acta*, **23**, 93 (1940).
2. C. Graebe, F. Ullmann, *Ann.*, **291**, 16 (1896).
3. F. Ullmann, *Ber.*, **36**, 2382 (1903).
4. F. Ullmann, Там же, **37**, 2001 (104).
5. F. Ullmann, Там же, **29**, 1878 (1896).
6. F. Ullmann, *Ann.*, **332**, 38 (1904).
7. P. E. Fanta, *Chem. Rev.*, **38**, 139 (1946).
8. P. E. Fanta, Там же, **64**, 613 (1964).
9. M. Nilsson, *Svensk Kem. Tidskr.* **73**, 447 (1961); *C. A.*, **61**, 2110b (1966).
10. L. Mascarelli, B. Longo, A. Ravera, *Gazz. chim. ital.*, **68**, (1938); *C. A.*, **32**, 4565 (1938).
11. H. A. Staab, F. Binning, *Ber.*, **100**, 293 (1967).
12. J. von Alphen, *Rec. trav. chim.*, **51**, 453 (1932).
13. M. Nilsson, *Acta chem. Scand.*, **12**, 537 (1958).
14. J. Forrest, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 594.
15. J. P. Wibaut, J. Overhoff, *Rec. trav. chim.*, **47**, 761 (1928).
16. P. H. Core, G. K. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1615.
17. M. D. Rausch, *J. Org. Chem.*, **26**, 1802 (1961).
18. F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1848 (1942).
19. F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber.*, **34**, 2174 (1901).
20. R. J. W. LeFevre, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 733.
21. G. Schiemann, W. Roselius, *Ber.*, **65**, 737 (1932).
22. R. J. W. LeFevre, H. Vine, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 967.
23. R. C. Fuson, E. A. Cleveland, *Org. Syntheses* John Wiley, New York, N. Y., т. 20, стр. 45, 1940.
24. J. A. Cade, A. Pilbeam, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 114.
25. H. Stetter, M. Schwartz, *Ber.* **90**, 1349, (1957).
26. R. S. W. Braithwaite, P. F. Holt, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3025.
27. A. M. von Arendonk, M. E. Cupery, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4225 (1958).
28. Англ. пат. 18333 (1914); *C. A.*, **10**, 392 (1916).
29. C. E. Castro, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2322 (1958).
30. J. F. Corbett, P. F. Holt, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3646.
31. J. A. Cade, A. Pilbeam, *Tetrahedron*, **20**, 519 (1964).
32. L. Chierici, C. Dell'èrba, A. Guareschi, D. Spinelli, *Ric. Sciut*, **A8**, 1537 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 3Ж 437.
33. W. Karminski, L. Kulicki, *Chem. Stosow.*, **A9**, 129 (1965).
34. L. Kulicki, W. Karminski, Пат. ПНР 52038; *PMХим*, **1967**, 24П249.
35. J. Forrest, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 574.
36. R. Frank, J. Crowford, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 419.
37. М. Гошаев, канд. диссерт. ТашГУ, Ташкент, 1970.
38. E. Profit, H. Richter, *J. Pract. chim.*, **281**(9), 164 (1959).
39. R. Pummerer, H. Puttfarcken, P. Schopfeler, *Ber.*, **58**, 1808 (1925).

40. W. R. H. Hurlley, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1870.
41. R. G. R. Bacon, R. Bankhead, Там же, **1963**, 839.
42. S. Sako, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **11**, 144 (1936); *C. A.*, **30**, 5984 (1936).
43. C. K. Bradsher, S. T. Amore, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1283 (1944).
44. A. Critchlow, R. D. Haworth, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1318.
45. R. B. Carlin, G. E. Foltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1997 (1956).
46. W. Baker, J. W. Barton, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2658.
47. H. Erdtmann, F. Haglid, N. E. Stjernstroem, *Acta chem. Scand.*, **15**, 1761 (1961).
48. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Тр. СамГУ, 1969, Самарканд, вып. 167, т. 1, стр. 95.
49. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Тезисы докл. симп. по модификации структур природных физиологически активных соединений. Ереван, 1969, стр. 56.
50. W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1187 (1941).
51. W. C. Lothrop, Там же, **64**, 1698 (1942).
52. M. P. Cava, J. F. Stucker, Там же, **77**, 6022 (1955).
53. R. F. Curtis, G. Wiswanat, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1960.
54. E. R. Ward, B. D. Pearson, Там же, **1959**, 1676.
55. W. Baker, M. P. V. Boardland, J. F. W. McOmie, Там же, **1954**, 1476.
56. E. R. Ward, B. D. Pearson, Там же, **1961**, 515.
57. J. E. Corbett, P. F. Holt, Там же, **1961**, 4261.
58. J. C. Salfeld, E. Baume, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3365.
59. Ch. R. Harrison, J. F. W. McOmie, J. B. Searle, J. O. Jenkins, J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1966C**, 1769.
60. K. Jgbal, R. C. Wilson Там же, **1967C**, 1690.
61. W. Baker, J. W. Barton, J. F. W. McOmie, R. J. Penneck, M. L. Watts, Там же, **1961**, 3986.
62. H. Günther, *Ber.*, **96**, 1801 (1963).
63. R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, Там же, **43**, 2202 (1910).
64. E. R. Ward, J. E. Marriott, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4999.
65. S. C. Cohen, A. G. Massey, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4393.
66. J. W. Barton, K. E. Whitaker, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 2097.
67. P. Ruggli, E. Merz, *Helv. chim. acta*, **12**, 71 (1929).
68. J. J. Dobbie, J. J. Fox, A. J. H. Gamge, *J. Chem. Soc.*, **1913**, 36.
69. L. Maskarelli, D. Gatti, B. Longo, *Gazz. Chim. ital.*, **63**, 661 1933; *C. A.*, **28**, 1686 (1934).
70. J. F. W. McOmie, *Rev. chim. Acad. RPR*, **7**, 1071 (1962); *РЖХим.*, **1965**, 2Ж 138.
71. J. W. Barton, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5161.
72. N. Campbell, A. H. Scott, Там же, **1966C**, 1050.
73. P. R. Constantine, G. E. Hall, C. R. Harrison, J. F. W. McOmie, R. J. G. Searle, Там же, **1966C**, 1767.
74. R. F. C. Brown, D. V. Gardner, J. F. McOmie, R. K. Solly, *Chem. Comm.*, **1966**, 407.
75. J. W. Reiyendam, *Chem. Weekbl.*, **62**, 21 (1966); *РЖХим.*, **1966**, 24Ж3.
76. R. G. R. Bacon, S. G. Seeterram, O. J. Stewart, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2003.
77. D. W. Lawson, J. F. W. McOmie, D. E. West, *J. Chem. Soc.*, **1968C**, 2414.
78. M. Nilsson, *Acta chem. Scand.*, **10**, 1377 (1956).
79. F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1662.
80. W. Steinkopf, R. Leitsmann, K. H. Hoffmann, *Lieb. Ann.*, **546**, 180 (1941).
81. W. Steinkopf, H. J. von Petersdorf, R. Gording, Там же, **527**, 272 (1937).
82. R. Pummerer, L. Seligsberger, *Ber.*, **64**, 2477 (1931).
83. H. O. Wirth, K. H. Gönner, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **63**, 30 (1963).
84. H. O. Wirth, K. H. Gönner, W. Kern, Там же, **63**, 53 (1963).
85. E. Mülkr, E. Tietz, *Ber.*, **74**, 807 (1941).
86. О. С. Отрощенко, Ю. В. Курбатов, А. С. Садыков, Научные труды ТашГУ, 1964, Ташкент, вып. 263, стр. 33.
87. Г. И. Михайлов, *ЖПХ*, **28**, 114 (1955).
88. O. L. Brady, G. P. McHugh, *J. Chem. Soc.*, **1923**, 2047.
89. E. C. Kleiderer, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4219 (1933).
90. см.⁸, ссылка²³⁴.
91. E. Schreiner, *J. pract. chim.*, **81**, 422 (1910).
92. L. J. Hughes, L. J. Weaver, *Am. пат.* 2.907, 799.
93. R. B. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 928 (1945).
94. H. R. Frank, P. E. Fanta, D. E. Tarbell, Там же **70**, 2314 (1948).
95. H. G. Rull, W. Pursell, A. J. G. Barnett, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 571.

96. W. Borsche, D. Rahtscheff, Lieb. Ann., **379**, 152 (1911).
97. W. Kornblum, D. L. Kendall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5782 (1952).
98. H. Braunling, F. Binnig, A. H. Staal, Ber., **100**, 880 (1967).
99. L. A. Webb James, R. Robert, J. Chem. Soc., **1960**, 1406.
100. L. A. Webb James, Там же, **1960**, 1413.
101. R. Grigg, A. W. Johnson, J. W. Wasby, Там же, **1963**, 1359.
102. R. Grigg, A. W. Johnson, Там же, **1964**, 3315.
103. R. Grigg, J. A. Knight, M. V. Sargent, Там же, **1966**, 976.
104. H. Wynberg, A. Logofhetis, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1958 (1956).
105. S. Gronowitz, K. Dahlgren, Arkiv. kemi, **21**, 201 (1963).
106. R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, J. Chem. Soc., **1958**, 1375.
107. R. G. Bacon, W. S. Lindsay, Там же, **1958**, 1382.
108. J. Gardent, Bull. soc. chim. France, **1962**, 1049.
109. Англ. пат. 889746 (1961); С. А. **57**, 7202 (1962).
110. T. F. Corbett, P. F. Holt, J. Chem. Soc., **1961**, 5029.
111. W. M. Whaley, M. Meadlow, C. N. Robinson, J. Org. Chem., **19**, 973 (1954).
112. D. E. Harthway, J. Chem. Soc., **1957**, 519.
113. J. Moritani, S. J. Murahashi, K. Yoshinaga, H. Ashitaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1506 (1967); РЖХим., **1968**, 6Ж182.
114. S. Murahashi, J. Moritani, Tetrahedron, **23**, 3631 (1967).
115. R. W. Hardacre, A. G. Perkin, J. Chem. Soc., **1929**, 180.
116. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, **1932**, 281.
117. E. D. Bergmann, Bull. soc. chim. France, **1968**, 1070.
118. C. Carpanelli G. Leandri, Ann. chim., **51**, 181 (1961).
119. K. P. Sarbhai, K. B. L. Mathur, Indian J. Chem., **4**, 81 (1966); РЖХим., (1966) 17Ж168.
120. T. Nozoi, K. Doi, K. Kitihara, Proc. Japan Acad., **32**, 480 (1956).
121. M. Nilsson, Tetrahedron Letters, **1966**, 679.
122. J. Harley-Mason, F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1940**, 1379.
123. R. B. Carlin, E. A. Swakon, J. Am. Chem. Soc., **77**, 966 (1955).
124. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, J. Chem. Soc., **1941**, 487.
125. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, Nature, **147**, 675 (1941).
126. F. Bell, W. H. D. Morgan, J. Chem. Soc., **1954**, 1716.
127. H. E. Nursten, Там же, **1955**, 3081.
128. A. K. Lewin, T. Cohen, Tetrahedron Letters, **1965**, 4531.
129. W. T. Smidt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2855 (1949).
130. W. T. Smidt, L. Сампразано, Там же, **75**, 3602 (1953).
131. N. Campelli, N. M. Hasan, Chem. a. Ind., **1966**, 2026.
132. P. Reich, C. r., **177**, 322 (1923) (цит. по¹²⁸).
133. H. Gilmann, J. M. Straley, Rev. trav. chim., **55**, 821 (1936); С. А., 1015 (1937).
134. F. A. Bolth, W. M. Whaley, E. B. Starkey, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1456 (1943).
135. G. Costa, A. Camus, L. Catti, N. Morsich, J. Organometal. Chem., **5**, 568 (1966); РЖХим., **1967**, 11Ж349.
136. A. H. Lewin, M. J. Zovko, W. H. Rosewater, T. Cohen, Chem. Comm., **1967**, 80.
137. T. Cohen, A. H. Lewin, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4521 (1966).
138. K. H. Thiele, J. Köhler, J. Organometal. Chem., **12**, 225 (1968); РЖХим., **1969**, 6Ж376.
139. E. J. Corey, G. H. Posner, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5615 (1968).
140. S. S. Dua, A. Lukes, H. Gilman, J. Organometal. Chem., **12**, 24 (1968).
141. O. P. Vig, S. D. Sharma, J. C. Kapur, J. Indian Chem. Soc., **46**, 167 (1969); РЖХим., **1969**, 19Ж166.
142. R. W. Herr, D. M. Wieland, C. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3813 (1970).
143. A. E. Lukes, S. S. Dua, H. Gilman, J. Organometal. Chem., **12**, 44 (1968); РЖХим., **1969**, 13М429.
144. Q. P. Vig, J. C. Kapur, S. D. Sharma, J. Indian Chem. Soc., **45**, 734 (1968); РЖХим., **1969**, 5Ж112.
145. G. V. Koten, A. J. Lensink, J. G. Noltes, Chem. Comm. **1970**, 1107.
146. А. П. Терентьев, И. Г. Ильина, К. Г. Рухадзе, И. Г. Воронцов, ЖОХ, **40**, 1516 (1970).
147. F. A. Cotton, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5114 (1970).
148. M. Tsutsui, N. J. Ann., Acad. Sci., **93**, 133 (1961).
149. H. Gilmann, R. McCracken, J. Am. Chem. Soc., **51**, 821 (1929).
150. H. Hasimoto, T. Nakano, J. Org. Chem., **31**, 891 (1966).
151. G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4541 (1961).

152. C. Glaser, *Lied. Ann.*, **154**, 159 (1870).
153. J. M. don Henri, M. L. Brian, *C. r.*, **C262**, 1537 (1966); *РЖХим.*, 1967, 12Ж89.
154. J. M. Bonnier, M. Gelus, J. Rinando, *Tetrahedron, Letters*, **1967**, 627.
155. C. V. Gill, G. K. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 7127.
156. J. W. Haworth, M. Heilbron, D. H. Neu, *Там же*, **1940**, 349.
157. О. С. Отрощенко, М. Гошаев, А. С. Садыков, Н. Кузнецова, *Авт. свид. СССР 253066*; *Бюлл. изобр.* **1969**, № 30.
158. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Н. Кузнецова, *Изв. АН Тадж. ССР, Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук*, **1970**, № 5, 114.
159. Ю. В. Курбатов, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, М. Гошаев, *Труды СамГУ, Самарканд*, 1969, вып. 167, т. 1, стр. 85.
160. F. Ullmann, H. Engi, *Lieb. Ann.*, **366**, 88 (1909).
161. J. Forrest, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 589.
162. H. Meyer, *Герм. пат.* 234726; *Chem. Zbl.*, **82**, 1767 (1911).
163. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, *ЖОРХ* (в печати).
164. H. C. Gall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 491.
165. H. G. Rull, F. R. Smith, *Там же*, **1937**, 1096.
166. H. M. L. Dieteren, C. Königsberger, *Rec. trav. chim.*, **82**, 5 (1963).
167. Ch. Björklund, M. Nilsson, *Acta chem. Scand.*, **22**, 2338 (1968); *РЖХим.*, **1969**, 19Ж196.
168. H. Longo, A. Pirone, *Gaz. chim. Ital.*, **77**, 117 (1947).
169. R. G. R. Vason, H. D. O. Hill, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1097.
170. Г. Г. Якобсон, В. Д. Штейнгарц, А. И. Мирошников, Н. Н. Ворожцов, *ДАН*, **159**, 1109 (1964).
171. L. J. Bell, M. W. Buxton, J. F. Tilney-Basset, *Tetrahedron*, **23**, 4719 (1967).
172. H. A. Staab, H. Bräunling, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 45.
173. M. Loupasma, *Acta chem. Scand.*, **22**, 2388 (1968); *РЖХим.*, **1969**, 10Ж219.
174. R. E. Carter, L. Dahlgren, *Arkiv kemi*, **27**, 257 (1967).
175. H. Musso, W. Steckelberg, *Lieb. Ann.*, **693**, 187 (1966).
176. H. A. Staal, H. Bräunling, K. Schneider, *Ber.*, **101**, 879 (1968).
177. L. Horner, K. H. Weber, *Там же*, **96**, 1568 (1963).
178. N. E. Stjernström, *Arkiv kemi*, **21**, 57 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 8Ж200.
179. L. Horner, K. H. Weber, *Ber.*, **100**, 1842 (1967).
180. D. W. Lawson, J. F. W. McOmie, D. E. West, *J. Chem. Soc.*, **1968C**, 2414.
181. N. E. Stjernström, *Arkiv kemi*, **21**, 73 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 8Ж201.
182. K. P. Mathai, S. Sethna, *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 347 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 5Ж185.
183. Л. М. Легонькова, Б. И. Степанов, *Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева*, **1965**, вып. 48, 120.
184. С. В. Михеева, М. А. Андреева, Б. И. Степанов, *ЖВХО им. Менделеева*, **11**, 114 (1966).
185. Н. Гото, И. Кога, *Seisan kenkun, Monthly J. inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo*, **19**, 175 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 4Ж235.
186. И. Нагай, К. Нагасава, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 666 (1966); *РЖХим.*, **1967**, 2Ж257.
187. U. O. Wirth, G. Wasse, W. Керу, *Macromol. chem.*, **86**, 139 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 2Ж269 (67).
188. J. L. A. Webl, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1413.
189. Z. Kulicki, W. Karminsky, *Zeszyty Nauk Politechn. Siask. Chem.*, **16**, (85), 11 (1963); *C. A.*, **62**, 4001 C (1965).
190. D. Bly-Donald, *J. Org. chem.*, **29**, 943 (1964).
191. J. J. Lafferty, F. H. Case, *Там же*, **32**, 1591 (1967).
192. M. P. L. Caton, D. T. Hurst, J. F. W. McOmie, R. R. Huht, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 1204.
193. Ch. Luigi, D. Carlo, G. Alessandro, S. Domenico, *Ric. scient.*, **A8**, 1537 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 3Ж437.
194. В. И. Станко, Ю. В. Гольяпин, В. А. Братцев, *ЖОХ*, **37**, 2360 (1967).
195. M. D. Rausch, P. V. Roling, A. Siegel, *Chem. Comm.*, **1970**, 502.
196. P. J. W. Brown, R. Stephens, J. C. Tatlow, *Tetrahedron*, **23**, 4041 (1967).
197. E. Pettersson, N. E. Stjernström, *Arkiv kemi*, **21**, 49 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 8Ж199.
198. К. Вудзимото, С. Арима, К. Таэсита, *J. Soc. Organ. Synt. Chem. Japan*, **22**, 390 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 14Ж147.
199. D. Günther, W. Klaus, *J. prakt. chem.*, **28**, 242 (1965).
200. H. L. Otto, L. Stein, G. Juppe, *J. Labelled Comp.*, **4**, 205 (1968); *РЖХим.*, **1969**, 8Ж485.