

УДК 547.211; 547.223; 547.322

ЭФИРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ УЛЬМАНА

A. A. Мороз и M. C. Шварцберг

Обзор посвящен конденсации Ульмана как важнейшему методу синтеза ароматических эфиров. Рассмотрены имеющиеся сведения о зависимости реакционной способности реагентов от строения и механизма реакции и обсуждены экспериментальные условия ее проведения.

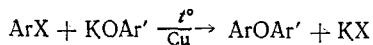
Библиография — 241 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1443
2. Экспериментальные условия конденсации	1444
3. Катализатор	1444
4. Растворитель	1447
5. Реакционная способность арилгалогенидов	1448
6. Фенольный компонент	1452
7. Побочные процессы	1454
8. Механизм реакции	1455

I. Введение

В 1904 г. Ульман¹ обнаружил, что присутствие металлической меди значительно облегчает замещение атома галогена в ароматическом ядре фенольным остатком.



Этот катализитический способ синтеза ароматических эфиров, называемый обычно конденсацией Ульмана², получил широкое распространение в препаративной и промышленной химии.

Эфирная конденсация является методом получения дифенилоксида (используемого для приготовления теплоносителей и в парфюмерной промышленности³⁻⁸), замещенных дифенилоксидов — мономеров для термостойких полимеров⁹⁻¹¹ и полифениловых эфиров, находящих важное применение в различных областях новой техники, например, в качестве масел для создания сверхвысокого вакуума, высокотемпературных смазок, гидравлических жидкостей и т. д.¹²⁻²⁰

В препаративной химии с помощью конденсации Ульмана синтезируют разнообразные диариловые эфиры, в том числе промежуточные в синтезе таких сложных природных соединений, как алкалоиды²¹⁻³⁶, а также дифенилендиоксиды³⁷⁻⁴¹.

За последние 10 лет появился ряд работ, направленных на выявление основных закономерностей этой реакции и выяснение ее механизма.

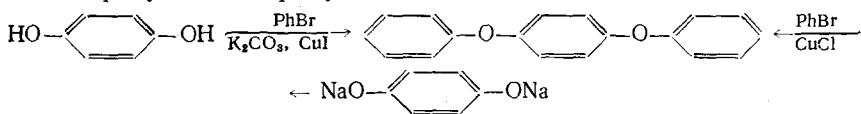
Несмотря на широкое применение конденсации Ульмана, в литературе нет специального обзора, посвященного синтетическим аспектам этой реакции. Эфирная конденсация лишь кратко рассмотрена среди прочих реакций в обзорах по синтезу и свойствам дифениловых⁶ и полифениловых эфиров^{13,14}, нуклеофильному замещению⁴² и процессам, катализируемым медью⁴³.

2. Экспериментальные условия конденсации

Конденсацию проводят, нагревая исходные реагенты при 100—300°, в присутствии медного катализатора в растворителе или без него (в отсутствие растворителя оптимальная температура обычно 180—220°). Во избежание окисления фенола реакцию иногда ведут в инертной атмосфере^{44—51}.

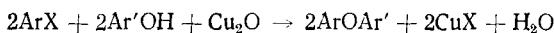
Фенольные компоненты часто вводят в виде солей, которые получают действием на фенолы щелочей, щелочных металлов, их алкоголятов, а также амида⁵² и гидрида натрия⁵³. Более активными, по-видимому, являются калиевые соли. Их употребляют чаще фенолятов натрия^{44, 45, 50, 54}. Однако строгой количественной оценки сравнительной активности различных солей не проводилось.

Можно вводить в реакцию с ароматическими галогенпроизводными и свободные фенолы. В этом случае в смесь добавляют поташ; методика синтеза значительно упрощается без снижения выхода эфиров^{50, 55}. Этот вариант конденсации имеет неоспоримые преимущества при получении ароматических полиэфиров. Трудности получения таких эфиров связаны с нестабильностью солей щелочных металлов двухатомных фенолов, которые в значительной степени осмоляются⁵⁶. Этого удается частично избежать, получая сухие феноляты в специальных условиях предварительно⁵³, что, однако, усложняет синтез. Применение K₂CO₃ и свободных фенолов исключает стадию приготовления фенолятов вообще и, как правило, приводит к более высоким выходам полиэфиров^{57, 58}. Так, бромбензол конденсируется с гидрохиноном в присутствии K₂CO₃, давая *p*-дифеноксибензол с выходом 63%⁵⁷, тогда как динатриевая соль гидрохинона образует этот продукт с выходом всего лишь 0,3%⁵³.



Интересно, что другие соли, например, Na₂B₄O₇, MeCOOLi, MeCOONa, MeCOOK, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃, CaCO₃ неэффективны⁵⁷.

Своеобразное влияние оказывают окислы Cu₂O и CuO, которые, очевидно, совмещают функции катализатора и основания^{45, 55, 59, 60}:



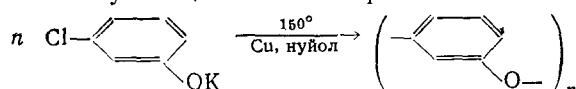
Скорость конденсации в этом случае меньше, чем в присутствии K₂CO₃ и медных солей⁵⁷.

3. Катализатор

В качестве катализатора применяется металлическая медь^{1, 10, 11, 15—17, 20, 21, 23—28, 35, 36, 41, 47—52, 55, 56, 61—166}, ее соли CuCl₂^{15, 16, 166—170}, Cu(OCOMe)₂⁴⁶, Cu^{57, 58, 61, 171—174}, CuSO₄^{175—179}, CuCl^{53, 57, 180, 181}, CuBr^{57, 182, 183}, CuI⁵⁷, CuCO₃^{7, 184, 185} и окислы CuO^{34, 55, 186, 187}, Cu₂O^{45, 55, 56, 62, 63, 188—190}. Кроме того, в качестве катализаторов конденсации Ульмана были предложены медные соли алкилнафтилисульфокислот¹⁹¹, алкилдифенилдисульфокислот¹⁹¹, фенолов^{192—194} и комплексные соединения двухвалентной меди состава (C₅H₅N)₂CuCl₂, Cu(OCH₃)₂⁵¹. Порошкообразную медь получают восстановлением CuSO₄ цинком⁶⁴ или электролитическим осаждением^{65, 195}. Используется также медь, раздробленная механически, так называемая медная бронза^{22, 66, 67, 196—211}. Иногда медь применяют в сочетании с ее солями, например с Cu(OCOMe)₂^{22, 39, 40, 68—70, 212—221}, CuCl²²², CuI¹⁹⁷, CuNO₃^{37, 38}.

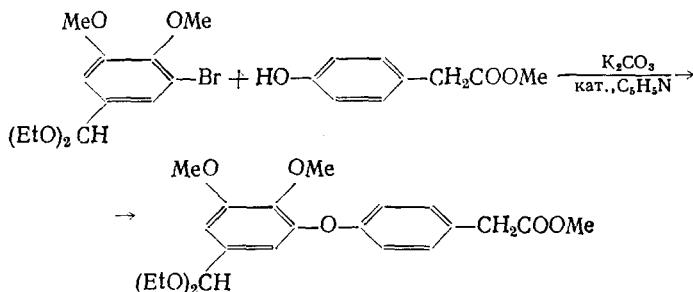
Известны попытки замены медных катализаторов другими металлами, солями и окислами: Ti^{223} , Fe^{224} , $Co(OCOMe)_2^{225}$, $Ni(NO_3)_2^{225}$ и $Al_2O_3^{224}$, но эти катализаторы не получили распространения, вероятно, ввиду своей невысокой активности.

Вопреки первоначальному мнению¹⁶⁸, относительная катализитическая активность разных форм меди существенным образом зависит от способа приготовления катализатора, условий реакции и ряда других факторов^{44, 53, 55, 71, 195}. Так, Браун и Гольдман¹⁹⁵, исследуя поликонденсацию *m*-хлорфенолята калия в нуйоле в присутствии металлической меди, обнаружили, что способ получения катализатора («химически» восстановленная или электролитически осажденная медь с примесью 1% Zn) и его предварительная обработка оказывают существенное влияние на ход реакции и свойства получающегося полимера:



Окислы меди в этих условиях обладают незначительной катализитической активностью.

Напротив, в конденсации фенола и метилового эфира *p*-оксифенилуксусной кислоты с некоторыми арилбромидами более активными оказались окислы меди⁵⁵. При этом заметной разницы между CuO и Cu_2O не наблюдалось, и относительная эффективность катализатора зависела от природы исходных соединений и растворителя. Например, в конденсации диэтилацетала 5-бромвератрового альдегида с метиловым эфирем *p*-оксифенилуксусной кислоты в кипящем пиридине в присутствии Cu , Cu_2O и CuO выходы составили 10,30 и 35% при продолжительности реакции 15, 10 и 9 часов соответственно.



К выводу о большей активности окислов меди по сравнению с медью и ее солями пришли также Бэкон и Стюарт⁴⁵ при изучении конденсации α -бромнафтилина с фенолом в коллидине (табл. 1)

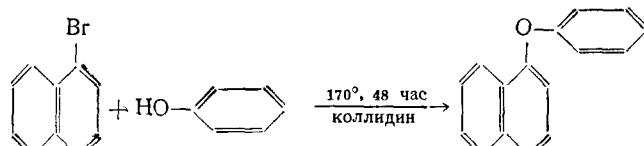


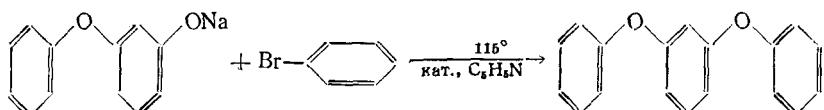
ТАБЛИЦА 1

Катализатор	Cu_2O	CuO	Cu	$CuCl$	$CuBr$	$CuCl_2$
Выход α -феноксинафтилина, %	50	31	23	Следы	Следы	0

Однако в этом случае конденсация проводилась в отсутствие поташа и, возможно, повышенная активность окислов меди связана с тем, что они способны выступать и как катализаторы и как основания. Присутствие окисленных форм не исключено и в мелкораздробленной металлической меди.

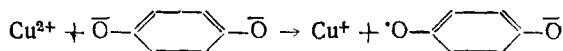
По данным ⁴⁴ CuBr₂, CuCl₂, Cu(OCOMe)₂·H₂O, CuI, CuBr и CuCl как катализаторы конденсации бромбензола с фенолятом калия в диглиме равнозначны. Металлическая медь, Cu₂O, CuO и CuSO₄ в этой реакции неактивны.

Соли одновалентной и двухвалентной меди проявляют примерно одинаковую катализитическую активность и при конденсации *t*-феноксифенолята натрия с бромбензолом в пиридине, а медь неэффективна ⁵³.



Первая попытка выявить катализитически активную форму меди ²²⁶ не внесла достаточной ясности в этот вопрос. Более убедительные результаты были получены позднее ⁴⁴ при изучении конденсации бромбензола с фенолятом калия в диглиме в присутствии CuBr и CuBr₂. Эти соли обладали одинаковой катализитической активностью, а спектры ЭПР и магнитная восприимчивость катализитических растворов в обоих случаях были близки между собой. Однако раствор CuBr, приготовленный в атмосфере N₂, давал более слабый сигнал ЭПР, чем раствор CuBr₂ и имел ничтожную магнитную восприимчивость. При проведении же конденсации в инертной атмосфере скорости реакции возрастили. Отсюда следовало, что активной формой медного катализатора является одновалентная медь. Катализитическое действие двухвалентной меди, как можно было предположить, связано с ее восстановлением фенокси-анионом, окисляющимся при этом в относительно устойчивый свободный радикал. Последний и сообщал реакционной смеси парамагнетизм. Действительно, белый осадок, выпадающий при выливании раствора CuBr₂ и фенолята калия в диглиме в воду, оказался солью одновалентной меди, а добавление к соответствующему катализитическому раствору 2,6-ди-*тет*-бутил-4-метилфенола, 2,5-ди-*тет*-бутилгидрохинона или фенотиазина — соединений, захватывающих свободные радикалы — приводило к значительным изменениям в спектре ЭПР, но не влияло на скорость эфирной конденсации.

Найдено ⁵³, что металлическая медь не катализирует конденсацию бромбензола с *t*-феноксифенолятом натрия в кипящем пиридине и что при применении в качестве катализатора CuBr внесение в реакционную массу медного порошка не отражается на скорости этой реакции. Поскольку порошкообразная медь в этих условиях полностью восстанавливает двухвалентную медь до одновалентной, авторы ⁵³ пришли к выводу, что единственной возможной активной формой катализатора является одновалентная медь. Эти авторы тоже считают, что возможно восстановление двухвалентной меди за счет фенолят-анионов. Низкие выходы продуктов и образование больших количеств смол при конденсации легко окисляемых многоатомных фенолов (пирокатехина, гидрохинона, 2,6- и 1,5-диоксинафталина и фтороглюцина) объяснены полимеризационными процессами с участием ион-радикалов типа семихиона:



Таким образом, имеющиеся в литературе данные указывают на то, что активным началом катализатора, вероятно, является одновалентная медь. Соединения же двухвалентной меди и металлическая медь оказываются активными в силу окислительно-восстановительных процессов, протекающих в реакционной среде.

Вместе с тем при практическом подборе катализатора, по-видимому, нельзя игнорировать и роли таких факторов, как растворимость медных соединений, влияние химической природы растворителя и реагентов и т. п.

4. Растворитель

В качестве растворителя применяют избыток фенола^{7, 49, 67, 72-79, 184, 185, 198, 200, 220}, тяжелые предельные и ароматические углеводороды^{48, 80, 172, 177-179}, спирты и гликоли^{22, 63, 81, 82, 197, 224}, диглицид^{15, 42, 44, 222}, диоксан^{22, 171, 173, 174, 176}, кетоны^{65, 83, 189, 180}, диметилформамид^{11, 55, 187, 189}, диметилсульфоксид^{11, 227}, нитробензол^{84, 197, 204}, пиридин и его производные^{23, 26, 28, 29, 34, 46, 55, 57, 58, 85, 86, 172, 188}, хинолин⁶³ и некоторые другие органические соединения^{11, 55, 63, 169}.

Одним из лучших растворителей является пиридин^{53, 55, 57, 58}. Так, при конденсации бромбензола с *m*-резорцинатом натрия в пиридине выход *m*-дифеноксибензола составил 74%, а суммарный выход этого эфира и *m*-феноксифенола достигал 89%. В других растворителях выходы были существенно ниже⁵³ (см. табл. 2):

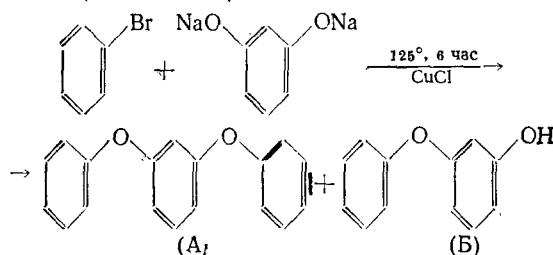


ТАБЛИЦА 2

Растворитель	Выход, %		Растворитель	Выход, %	
	эфир (A)	эфир (B)		эфир (A)	эфир (B)
Пиридин (117°)	74	15	Диметилформамид	4	34
Пиридин + 2% воды (112°)	4	22	Гексаметилфосфотриамид	5	47
2,4,6-Коллидин	17	25	Метилсульфоксид	14	42
N-Окись пиридина	18	40	<i>n</i> -Пропилсульфон	42	33
Ди- <i>p</i> -бутиламин	32	19	бис (2-Метокс этиловый) эфир	21	25
1-Метил-2-пирролидинон	11	46			

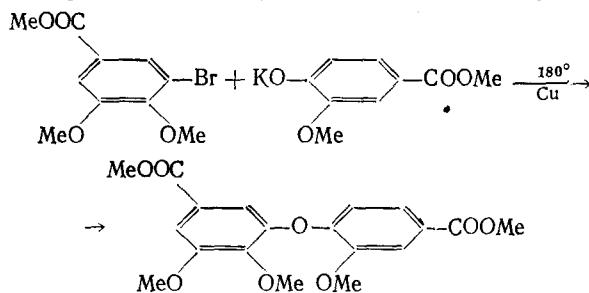
Попытка найти строгие корреляции между эффективностью растворителя и его характеристиками, например, основностью, оказалась безуспешной⁴⁵.

Вместе с тем существенно, что большинство применяющихся растворителей содержит в своей молекуле гетероатом, обладающий неподеленной парой электронов. Растворение медного катализатора, по-видимому, сопровождается комплексообразованием, в котором растворитель участвует за счет своего гетероатома⁵³. Если предположить, что действие катализатора так или иначе связано также с образованием комплексов

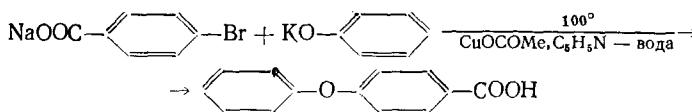
с реагентами, то необходимо, чтобы комплекс медь — растворитель был в достаточной степени диссоциирован. Действительно, замена 9% пиридина в приведенном выше примере конденсации бромбензола с *m*-резорцинатом натрия более сильным лигандром — α,α' -бипиридилом — приводит к снижению выхода *m*-дифеноксибензола с 74 до 31%. Таким образом, растворитель, в известном смысле, играет роль сокатализатора⁵³.

В этом свете становится понятным промотирующее действие добавок соединений с третичным атомом азота^{87, 169, 180, 211} или повышенная активность комплексного катализатора $(C_5H_5N)_2CuCl_2Cu(OMe)_2$ ⁵¹. Вероятно, такой же характер имеет и влияние на скорость реакции примесей, которые могут присутствовать в растворителе. Так, было показано, что реакция бромбензола с фенолятом калия идет быстрее в неочищенном диглиме. После очистки растворителя перегонкой над $LiAlH_4$ скорость реакции снижается⁴⁴. Активный ингредиент удалось выделить хроматографически; по предположениям⁴⁴, он имеет структуру сложного диэфира $MeOCH_2COOCCH_2CH_2OCHO$. Обнаружено, что добавки некоторых других эфиров, а именно этиленкарбоната, диацетата пропиленгликоля, 1,2-диацетоксициклогексана и т. п., при введении в растворитель также оказывают подобное активирующее воздействие.

Нет полной ясности относительно возможности проведения реакции в водных средах. Выше (см. табл. 2) приведен пример, когда добавление к пиридину 2% воды почти втрое снижало выход продуктов конденсации. Небольшие количества воды ингибируют также реакцию между метиловыми эфирами 5-бромвератровой и 4-окси-3-метоксибензойной кислот; процесс, правда, не требует совершенного отсутствия воды⁷¹:



С другой стороны, отмечалось и благоприятное влияние воды на ход реакций^{88, 228}. Например, согласно²²⁸, в водном пиридине *p*-бромбензоат натрия конденсировался с фенолятом калия, давая 4-карбоксидифениловый эфир с выходом 90%, в то время как в безводном пиридине реакция не шла вообще:



Имеются сведения как о неудачных^{173, 175}, так и об успешных попытках¹⁷⁷ конденсации в водных растворах. Известны также примеры ее успешного осуществления в смесях органических растворителей с водой^{172, 179}.

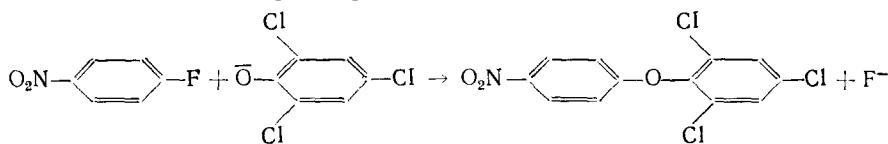
5. Реакционная способность арилгалогенидов

Как и в большинстве реакций арилгалогенидов, катализируемых медью^{43, 229, 230}, в конденсации Ульмана легкость замещения атомов галогена уменьшается в ряду $I > Br > Cl \gg F$ ^{45, 50, 60, 65, 167, 227}. Так, в конден-

сации иод-, бром- и хлорбензола с фенолом выходы дифенилового эфира в стандартизованных условиях (170° , 72 часа, Cu_2O , коллидин) составляли 70, 42, 10% соответственно⁶⁰.

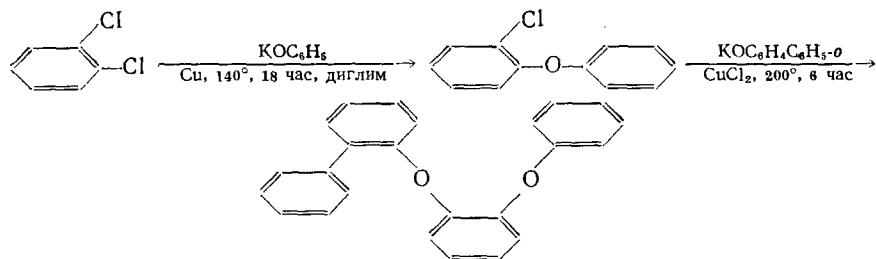
Определены относительные скорости конденсации галогенбензолов с фенолятом калия в диглиме при 160° в присутствии CuCl_2 ¹⁶⁷. Для PhI , PhBr , PhCl , PhF они соответственно равны 40, 40, 1 и 10^{-3} , причем в результате более точных кинетических измерений было найдено, что для PhI скорость реакции больше, чем для PhBr примерно в 3 раза.

Вместе с тем, в литературе имеются данные о высокой активности некоторых арилфторидов^{89, 231}. Например, согласно²³¹, в щелочной среде в присутствии медного катализатора *p*-нитрохлорбензол и 2,4,6-трихлорфенол не вступают в конденсацию, но она идет, если в качестве галоид-компоненты взять *p*-нитрофторбензол:

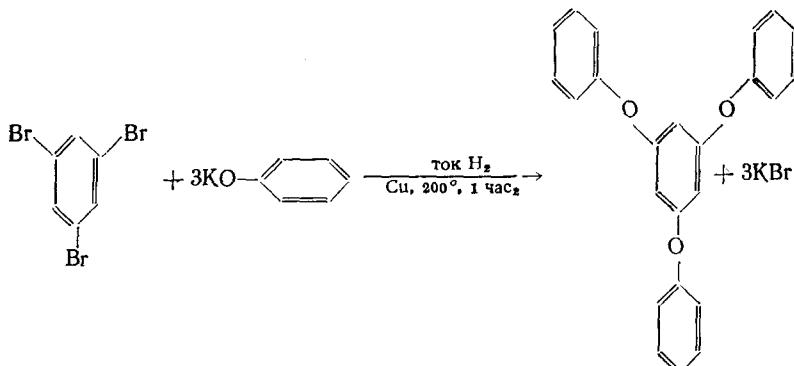


Не исключено, однако, что в этом случае основную роль начинает играть некаталитическая реакция замещения галогена, к которой наиболее склонны именно фторпроизводные^{42, 232}.

Эфирная конденсация обычно позволяет вводить в бензольное ядро несколько арилоксигрупп^{16, 37, 50, 61, 90–92, 171}. В этом случае возможно ступенчатое замещение галогенов. Так, 1,2-дихлорбензол был конденсирован последовательно с фенолом и *o*-оксибифенилом; выход промежуточного 2-хлордифенилового эфира достигал 70%, а конечного четырехядерного эфира из него — 62%¹⁵:

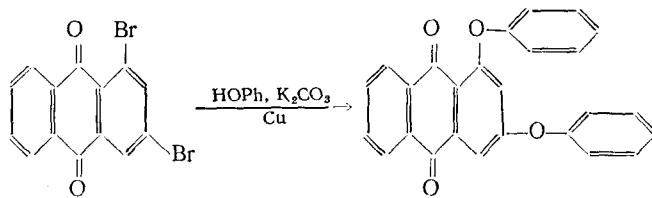


Ульману и Спонагелю⁵⁰ из 1,3,5-трибромбензола удалось получить 1,3,5-трифеноксибензол с выходом 90%.



Однако попытка замещения четырех атомов брома в 1,2,3,5-тетрабромбензоле оказалась неудачной. Вследствие побочной реакции дегалоидирования исходный тетрабромид восстановлялся в 1,3,5-трибромбензол, и единственным продуктом конденсации был 1,3,5-трифеноксибензол (выход 50%).

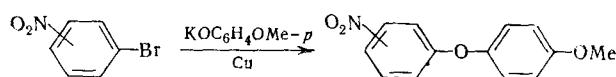
Описаны конденсации различных дигалогенантрахинонов; выходы диэфиров составляют 64—97%^{61, 84}. Например, 1,3-дифеноксиантрахинон был синтезирован из соответствующего дигалогида двухчасовым кипячением с избытком фенола в присутствии меди и поташа с выходом 97%⁶¹:



В конденсации Ульмана с успехом применяются арилгалогениды, содержащие в ароматическом ядре самые разнообразные заместители. При этом даже такие химически активные группы, как CHO ^{36, 85, 93–95, 211}, OH ^{45, 24, 37, 49, 87, 68, 78, 90} и NH_2 ⁶¹ не нуждаются в специальной защите.

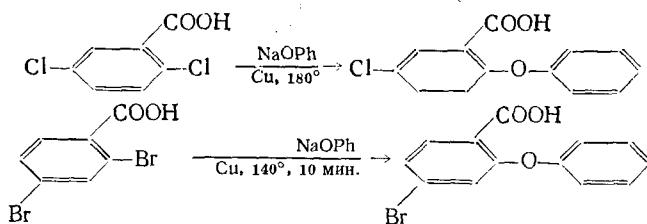
Природа и положение заместителей значительно влияют на реакционную способность арилгалогенидов. Сильно электроотрицательные группы в орто-положении к галогену оказывают на него заметное активирующее действие. К сожалению, данных для сравнения активирующего эффекта таких групп в литературе недостаточно.

Одной из наиболее сильных активирующих групп, по-видимому, является нитрогруппа. Ее влияние отчетливо проявляется, когда она расположена не только в орто-, но и в пара-положении. Мета-нитрогруппа в этом отношении менее эффективна. Если *p*-бронитробензол с калиевой солью монометилового эфира гидрохинона дает 4-нитро-4'-метоксидифениловый эфир с выходом 80%, то из *m*-бронитробензола в сравнимых условиях выход соответствующего дифенилового эфира составляет лишь 31%⁸⁶:

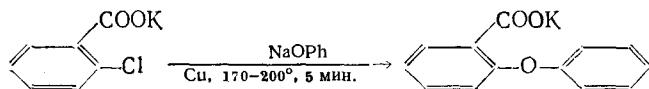


Благодаря повышенной реакционной способности *o*- и *p*-нитрогалогенбензолов выходы продуктов их конденсации, как правило, достигают 80—90%^{45, 64, 89, 93, 96, 197}.

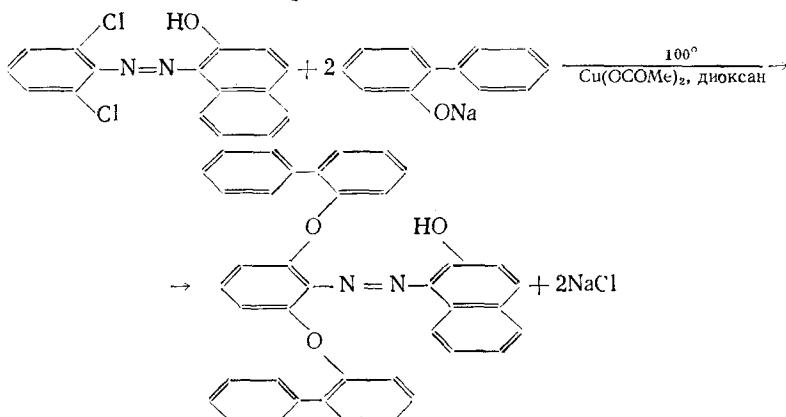
Активирующий эффект карбоксильной группы преимущественно проявляется, когда она находится в орто-положении к галогену. В дигалоидбензойных кислотах атом галогена в орто-положении замещается селективно^{97, 98}:



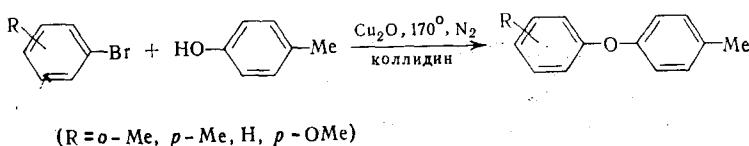
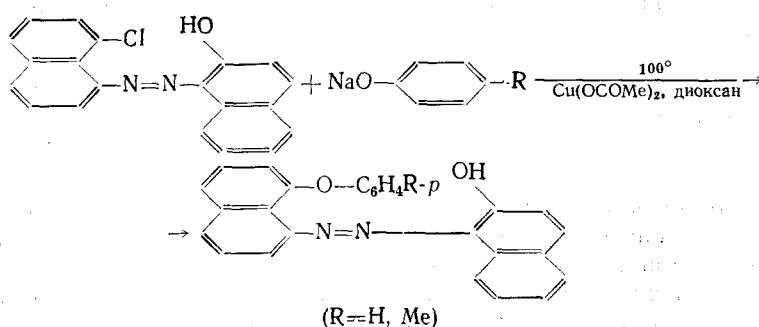
Показательно также, что в препаративных синтезах выходы *o*-арилоксибензойных кислот нередко превосходят 80—90%^{99, 100, 166, 197}. Например, *o*-хлорбензойная кислота (в виде соли) с фенолятом натрия при кратковременном нагревании до 170—200° в присутствии медного порошка дает 90% *o*-феноксибензойной кислоты¹⁶⁶:



Высокой реакционной способностью обладает орто-галоген в азосединениях^{171—174, 176—179}. Конденсация таких соединений протекает в мягких температурных условиях (93—110°) и завершается в 4—16 часов; выходы эфиров неизменно высоки (70—100%). Например, при взаимодействии 2,6-дихлорбензол(1-азо-1')нафтола-2' с натриевой солью 2-оксибифенила в кипящем диоксане в течение 4 часов количественно происходит замещение обоих атомов хлора¹⁷¹.



Аналогичный эффект проявляет азо-группа в пери-положении *o*-хлорнафталина¹⁷³:



Наличие в молекуле арилгалогенида электронодонорных заместителей существенным образом не отражается на подвижности галогена^{45, 53, 101, 167, 233}. Так, при взаимодействии *p*-крезола с бромбензолом, *o*- и

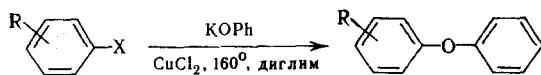
p-бромтолуолом и *p*-броманизолом в присутствии Cu_2O при 170° в течение 16 часов в коллидине получены близкие между собой выходы эфиров: 43, 42, 41 и 54% соответственно⁴⁵.

Тем не менее, при измерении относительных скоростей (табл. 3) конденсации фенолята калия в диглиме при 160° удалось обнаружить

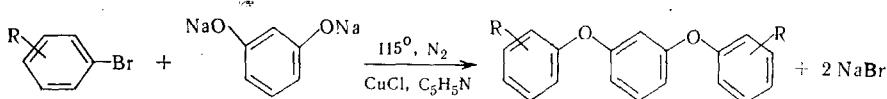
ТАБЛИЦА 3

$R(X=Cl)$	H	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Me	<i>p</i> -OMe
Относительная скорость	1,0	1,4	2,5	1,9	0,78	1,2
$R(X=Br)$	H	<i>o</i> -Me	<i>m</i> -Me	<i>p</i> -Me	<i>m</i> -Br	
Относительная скорость	40	15	31	31		130

типичное для нуклеофильного ароматического замещения слабое дезактивирующее действие метильной группы в различных положениях замещенного галоидбензола. Обнаружено также небольшое активирующее действие второго атома галогена, увеличивающееся в следующем ряду изомеров: *o*<*p*<*m*¹⁶⁷:



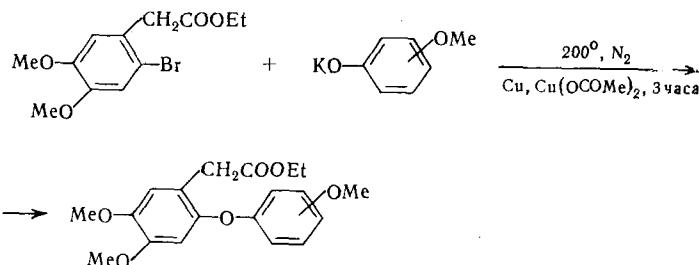
В соответствии с этим авторы работы⁵³ нашли, что в конденсации замещенных бромбензолов с резорцинатом натрия влияние заместителей вообще типично для нуклеофильного замещения и удовлетворительно описывается уравнением Гамметта со значением реакционной константы ρ , равным +1,4.



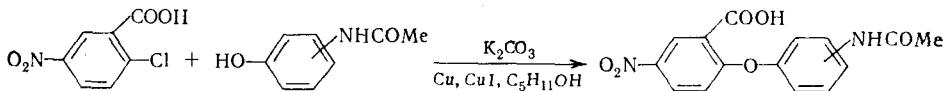
В этой реакции *p*-метоксигруппа оказывает некоторое дезактивирующее влияние на галоген и, следовательно, вопреки данным^{45, 167}, также не выпадает из общей зависимости. Следует, однако, подчеркнуть, что все эти количественные или полуколичественные определения выполнены для весьма ограниченного круга заместителей.

6. Фенольный компонент

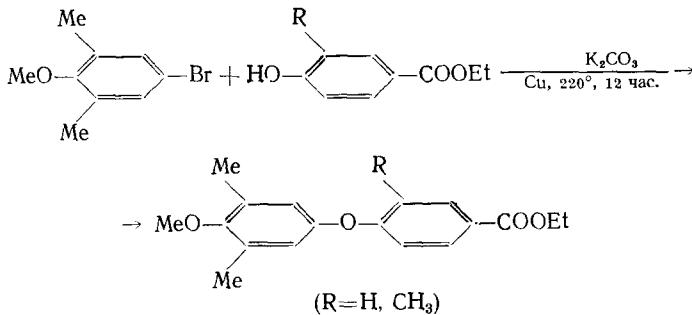
В литературе практически отсутствуют данные о влиянии строения фенольной компоненты на скорость конденсации. Электронодонорные группы в орто-положении, по-видимому, снижают ее реакционноспособность. Так, в одинаковых условиях *o*-, *m*- и *p*-метоксифеноляты калия реагируют с этиловым эфиром 2-бром-4,5-диметоксифенилуксусной кислоты, давая дифениловые эфиры с выходами соответственно 6,42 и 46%²¹²:



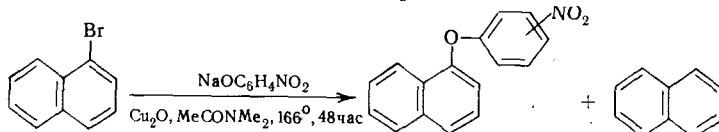
Реакция *p*-Н-ацетиламинофенола с 2-хлор-5-нитробензойной кислотой (кипящий амиловый спирт, поташ, медный порошок и CuI) приводила к 2-(*p*-Н-ацетиламинофенокси)-5-нитробензойной кислоте с выходом 79%, в то время как из *o*-Н-ацетиламинофенола было получено лишь 19% эфира¹⁹⁷.



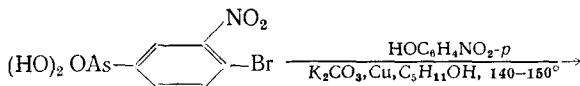
Если введение одной метильной группы в соседнее к гидроксилу положение в молекуле этилового эфира *p*-оксибензойной кислоты слабо отражалось на выходе продукта его конденсации с 4-бром-2,6-диметиланизолом, то две орто-метильных группы полностью тормозили эту реакцию¹⁰²:

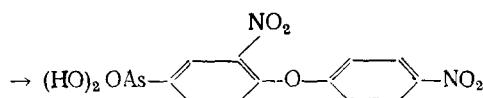


Как правило, с трудом вступают в эфирную конденсацию нитрофенолы. Так, *p*- и *m*-нитрофенолы калия с α -бромнафталином в кипящем диметилацетамиде в присутствии Cu₂O за 48 час. давали α -нитрофеноксинафталины с выходами 9 и 38%. *o*-Нитрофенолят не вступал в конденсацию, но во всех трех случаях исходный бромид на 9,20 и 50% соответственно восстанавливается в нафталин⁴⁵:



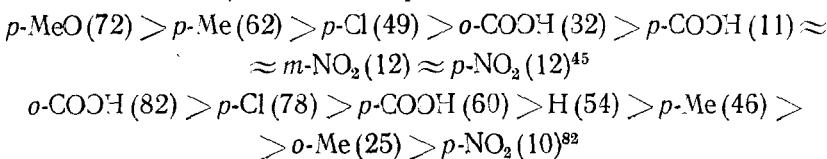
Относительно низкий выход эфира был получен и при конденсации *p*-нитрофенола с 2-нитро-4-арсонобромобензолом: 10% против 54% для незамещенного фенола в тех же условиях⁸²:





Дезактивирующий эффект *p*-нитрогруппы также отмечался в²².

Получить представление о характере влияния других заместителей в феноле на его реакционную способность путем сопоставления имеющихся данных весьма затруднительно. В этом отношении показательны различия в рядах активности фенолов, составленных по результатам конденсаций *α*-бромнафталина и 2-нитро-4-арсонобромбензола в условиях, указанных выше для реакции с нитрофенолятами (при конденсации с *α*-бромнафталином в качестве растворителя вместо диметилацетамида применялся коллидин); в скобках приведены выходы в %:

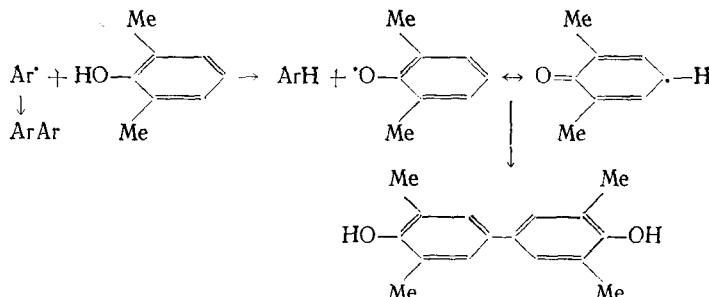
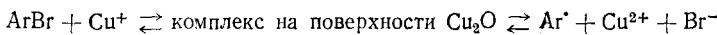


7. Побочные процессы

Типичными побочными процессами, сопутствующими эфирной конденсации, являются восстановительное дегалоидирование^{45, 57, 65, 66, 79, 103, 104, 196, 234, 235}, сочетание Ульмана^{45, 86, 235}, обмен галогенами между арилгалогенидом и медной солью⁴⁵.

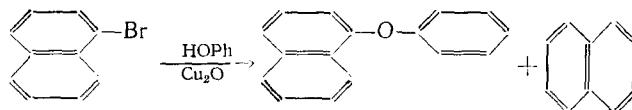
При восстановлении в качестве донора водорода может выступать фенольный компонент^{45, 235}. Значение побочных реакций, по-видимому, повышается, если активность взятого фенола в конденсации невелика. Например, взаимодействие эквимолярных количеств *o*-нитробромбензола с *p*-крезолом в кипящем коллидине в присутствии Cu₂O приводит к эфиру с выходом 48%, наряду с побочно образующимися нитробензолом (22%) и *o*,*o*'-динитробифенилом (3%). С 2,4- и 2,6-диметилфенолом выход эфира падает до 0—2%, тогда как выход нитробензола увеличивается до 70—80%. Одновременно среди продуктов были идентифицированы бис-фенолы, причем выход 4,4'-диокси-3,5,3',5'-тетраметилбифенила в последнем случае достигал 20%.

Бэкон и Стюарт²³⁵ предложили следующую схему образования побочных продуктов



Растворитель заметно влияет на соотношение основного и побочных процессов. Так, *α*-бромнафталин с фенолом и Cu₂O в 2,4,6-коллидине дает 61% *α*-феноксинафталина, в хинолине — 46% и, кроме того, 12%

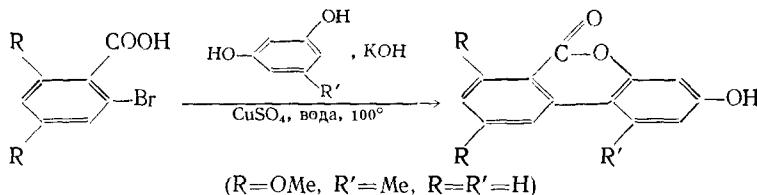
нафталина, в N-пиридиноксиде — 38% эфира и 36% нафталина⁴⁵:



Важно отметить, что особенности структуры арилгалогенида, обусловливающие его высокую реакционную способность в эфирной конденсации, по-видимому, благоприятны и для побочных реакций.

Перечисленные выше реакции, протекающие в условиях эфирной конденсации Ульмана как побочные, в специальных условиях представляют собой процессы, имеющие самостоятельную синтетическую ценность^{45, 229, 230, 235, 236}.

Из других побочных реакций следует упомянуть конденсации, происходящие за счет подвижных атомов водорода ароматического ядра одного из реагентов. Интересной иллюстрацией возможности подобного рода реакций может служить получение лактонов замещенных 2',4'-диоксибифенил-2-карбоновых кислот в водно-щелочной среде в присутствии CuSO_4 ^{175, 237, 238}:



8. Механизм реакции

В 1941 г. Баннет и Цалер⁴² высказали предположение о механизме эфирной конденсации, согласно которому действие медного катализатора сводится к образованию галогенониевого соединения и повышению вследствие этого подвижности галогена при нуклеофильной атаке.

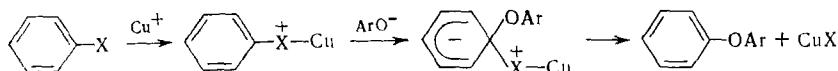
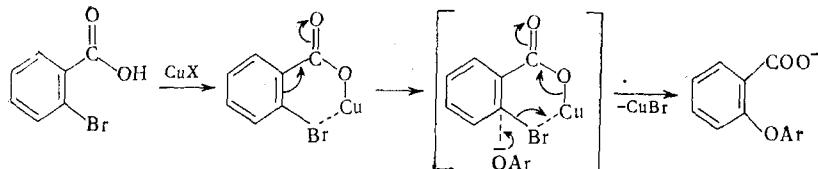
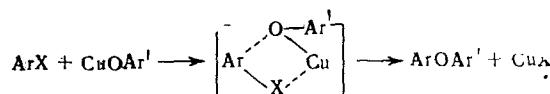


Схема Баннета и Цалера имела лишь принципиальный характер и за неимением экспериментальных данных не конкретизировала валентное состояние катализитически активной формы меди.

Позднее при помощи этой же гипотезы было объяснено сильное активирующее влияние орто-карбоксильной группы и практического его отсутствие при пара- и мета-расположении карбоксильных групп⁷³.

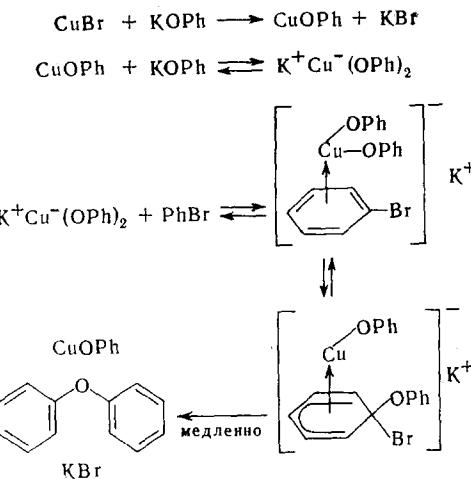


По-существу, аналогичная идея легла и в основу предположения¹⁹² о том, что конденсация протекает по обычному четырехцентровому механизму, предложенному для обменных реакций арилгалогенидов с медными солями⁴³.



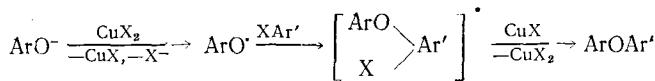
В соответствии с этим предположением в процессе реакции образуется фенолят одновалентной меди. Возможность получения эфиров непосредственно из арилгалогенидов и фенолятов меди была показана прямыми опытами^{192, 194}.

На несколько иной принципиальной основе базируется механизм конденсации, предложенный Вайнгартеном⁴⁴. Автор исходит из следующих экспериментально установленных положений: 1) катализически активной формой медного катализатора является Cu^I ; 2) влияние природы и положения заместителей в арилгалогениде на подвижность галогена типично для нуклеофильного замещения; 3) подвижность галогена падает в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$, что коррелирует с легкостью разрыва связи углерод — галоген. По Вайнгартену, каталитическое влияние меди определяется ее взаимодействием (в виде фенолята) с π -электронами ароматической системы арилгалогенида, а не с замещаемым атомом галогена. Медь, таким образом, играет как бы роль дополнительного электроноакцепторного (т. е. активирующего) заместителя.



Подтверждение основной идеи этого механизма усматривается в данных о существовании комплекса Cu^I — бензол²³⁹ и о большой легкости замещения галогена нуклеофилом в π -комплексах галоидных арилов с переходными металлами, таких как комплекс хлорбензола с трикарбонилом хрома²⁴⁰. Предлагаемая схема согласуется с кинетическими данными, полученными при изучении конденсации бромбензола с фенолятом калия в диглиме в присутствии CuBr : реакция имеет первый порядок по арилгалогениду и по медной соли и дробный порядок по феноляту, возрастающий от близкого к нулю при высоких концентрациях примерно до единицы при низких концентрациях. Уравнение скорости реакции, удовлетворительно описывающее эксперимент и отражающее переменный порядок по феноляту, может быть основано либо на предположении о том, что фенолят при высоких концентрациях ассоциирован, но активны в реакции только мономеры, либо на предположении о солевом эффекте, обусловленном самим фенолятом. Выбор между этими альтернативами автору сделать не удалось.

Копылов²⁴¹ предложил свободно-радикальный механизм конденсации Ульмана



Эта схема по существу отражает стремление объединить в рамках принципиально единого механизма процессы окислительной поликонденсации фенолов¹³, окислительного замещения галогена в галогенфенолах¹³ и эфирную конденсацию. Правомерность такой попытки вызывает сомнения и противоречит экспериментальным данным о неучастии свободных радикалов в реакции Ульмана и о том, что истинным катализатором этой реакции является одновалентная, а не двухвалентная медь. Кроме того, первые две реакции могут протекать под влиянием и немедных окислителей, в то время как медь является специфическим катализатором конденсации. Более вероятно, что свободные радикалы, возникновение которых действительно возможно в условиях реакции Ульмана, ответственны не за основной, а лишь за сопровождающие его побочные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Ullmann, Ber., 37, 853 (1904).
2. А. Серрей, Именные реакции в органической химии, Госхимизадт, М., 1962, стр. 243.
3. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГНТИ, М., 1955, стр. 374.
4. П. П. Шорыгин, И. С. Кизбер, В. И. Исагулянц, Е. К. Смольянинова, Сб. Синтезы душистых веществ, Пищепромиздат, М.-Л., 1939, стр. 182.
5. Р. Мъжкодански, Тр. Висш. икон. ин-т. София, 1967. 1968, № 1, 383; РЖХим., 1969, 13H215.
6. H. E. Ungnade, Chem. Revs., 38, 405 (1946).
7. М. А. Еленевский, З. Г. Артамонова, ЖОХ, 8, 507 (1938).
8. S. Sabo, Kem. u ind., Zagreb, 5, 311 (1965); C. A., 51, 13329 (1957).
9. P. M. Hergenrother, H. H. Levin, Polymer Preprints, 8, 501 (1967).
10. З. Н. Лаврова, С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, В. А. Праздникова, Т. К. Грибина, Сб. Волокна из синтетических полимеров, «Химия», М., 1970, стр. 15.
11. Г. С. Миронов, В. А. Устинов, М. И. Фарберов, ЖОрХ, 9, 128 (1973).
12. К. Л. Махоней, Е. П. Барнум, Сб. Синтетические смазочные материалы и жидкости, «Химия», М., 1963, стр. 296.
13. A. S. Hay, Adv. Polymer Sci., 4, 496 (1967).
14. В. В. Копылов, Усп. химии, 39, 471 (1970).
15. W. C. Hamman, R. M. Schisla, J. Chem. Eng. Data, 17, 110 (1972).
16. W. C. Hamman, R. M. Schisla, Там же, 17, 112 (1972).
17. О. Н. Карпов, Т. Н. Плиев, Л. М. Капкан, Е. В. Титов, ЖПХ, 46, 411 (1973).
18. В. И. Волосов, А. А. Забродов, В. Е. Пальчиков, Ф. А. Цельник, Приборы и техн. эксперимента, 1966, № 6, 155.
19. М. Л. Алашкевич, В. И. Мириманова, Там же, 1966, № 6, 157.
20. S. Aftergut, R. J. Blackinton, G. P. Brown, Chem. a. Ind., 1959, 1090.
21. H. King, J. Chem. Soc., 1939, 1157.
22. J. A. McRue, R. B. Vanorder, F. H. Griffiths, T. E. Habgood, Canad. J. Chem., 29, 482 (1951).
23. T. Kometani, S. Takano, H. Iida, M. Shinbo, J. Chem. Soc., (C), 1969, 298.
24. О. Н. Толкачев, А. Б. Прохоров, В. Г. Воронин, Л. Н. Кривко, А. И. Лютик, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 31, 1540 (1961).
25. В. Г. Воронин, О. Н. Толкачев, Н. А. Преображенский, ДАН, 121, 455 (1958).
26. K. Fujitani, J. Pharm. Soc. Japan, 83, 416 (1963); C. A., 59, 8815 (1963).
27. H. Kondo, H. Kataoka, Y. Baka, Ann. Rept. J. T. S. U. U. Lab., 5, 59, (1954); C. A., 49, 14781 (1955).
28. Y. K. Sawada, N. Tsuji, S. Maeda, Tetrahedron, 15, 144 (1961).
29. T. Kometani, H. Iida, S. Tanako, Chem. Pharm. Bull., 17, 1729 (1969).
30. H. Kondo, K. Yano, J. Pharm. Soc. Japan, 50, 224 (1930); C. A., 24, 3513 (1930).
31. T. Kometani, S. Kakano, K. Haga, Chem. Pharm. Bull., 16, 663 (1968).
32. T. Kometani, H. Iida, S. Tanako, J. Pharm. Soc. Japan, 89, 230 (1969); C. A., 70, 114981 (1969).

33. S. Ishiwata, T. Fujii, N. Miyaji, Y. Saton, K. Itakura, Chem. Pharm. Bull., 18, 1850 (1970).
34. E. Fujita, A. Sumi, Y. Yoshimura, Там же, 20, 368 (1972).
35. M. Tomita, S. Itakura, J. Pharm. Soc. Japan, 65, № 7/8A, 1 (1945); C. A., 45, 5653 (1951).
36. T. Kometani, K. Fukumoto, T. Nakano, Там же, 82, 1307 (1962); C. A., 58, 13913 (1963).
37. M. Tomita, Там же, 52, 429 (1932); C. A., 26, 4589 (1932).
38. M. Tomita, Там же, 52, 900 (1932); C. A., 27, 724 (1933).
39. M. Tomita, Там же, 53, 775 (1933); C. A., 28, 3391 (1934).
40. M. Tomita, Там же, 54, 885 (1934); C. A., 31, 103 (1937).
41. L. Denivelle, R. Fort, Pham Van Hai, Bull. soc. chim. France, 1960, 1538.
42. J. F. Bunnet, R. E. Zahler, Chem. Revs., 49, 273 (1951).
43. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Quart. Rev., 19, 95 (1965).
44. H. Weingarten, J. Org. Chem., 29, 3624 (1964).
45. R. G. R. Bacon, O. J. Stewart, J. Chem. Soc., 1965, 4953.
46. В. В. Литвак, В. И. Маматюк, С. М. Шейн, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук, 1973, № 4, вып. 2, 100.
47. G. P. Brown, R. J. Blackington, Франц. пат. 1348656 (1964); C. A., 61, 13445 (1964).
48. G. P. Brown, A. Goldman, Ам. пат. 3317467 (1967); РЖХим., 1968, 20C277П.
49. E. Klarmann, L. W. Gatyas, V. A. Shternov, J. Am. Chem. Soc., 54, 298 (1932).
50. F. Ullmann, P. Sponagell, Lieb. Ann., 350, 83 (1906).
51. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., 13A, 1691 (1971).
52. F. Faltis, L. Holzinger, P. Ita, R. Schwarz, Ber., 74, 79 (1941).
53. A. L. Williams, R. E. Kinney, R. F. Bridger, J. Org. Chem., 32, 2501 (1967).
54. R. Horiuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 10, 314 (1935).
55. M. Tomita, K. Fumitani, Y. Aoyagi, Chem. Pharm. Bull., 13, 1341 (1965).
56. K. J. Sax, W. S. Saari, C. L. Mahoney, J. M. Gordon, J. Org. Chem., 25, 1590 (1960).
57. С. М. Шейн, В. В. Литвак, Изв. Сиб. Отд. АН СССР, сер. хим. наук, 1973, № 2, вып. 1, 104.
58. В. В. Литвак, С. М. Шейн, ЖОрХ, 9, 326 (1973).
59. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Proc. Chem. Soc., 1962, 113.
60. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, J. Chem. Soc., 1964, 1108.
61. F. Ullmann, O. Eiser, Ber., 49, 2154 (1916).
62. G. P. Brown, A. Goldman, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 4, 39 (1963).
63. G. Irick, G. F. Hawkins, Ам. пат. 3487114 (1969); РЖХим., 1970, 23H 172П.
64. Р. Брюстер, Т. Гренинг, Сб. Синт. орг. преп., 2, 370 (1949).
65. H. J. Bielig, G. Lützel, Lieb. Ann., 608, 140 (1957).
66. H. King, J. Chem. Soc., 1939, 1165.
67. G. Lock, Monatsh. Chem., 55, 167 (1930).
68. W. Mayer, R. Fikentscher, Chem. Ber., 91, 1542 (1958).
69. F. Faltis, H. Dieterich, Ber., 67, 231 (1934).
70. F. Bruchhausen, H. Oberembtund, A. Feldnaus, Lieb. Ann., 507, 144 (1933).
71. W. M. Whaley, L. Starker, M. Meadow, J. Org. Chem., 18, 833 (1953).
72. R. E. Etzelmüller, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 53, 3085 (1931).
73. W. Mayer, R. Fikentscher, Chem. Ber., 91, 1536 (1958).
74. Ch. M. Buess, T. Giudici, N. Kharasch, W. King, D. D. Lawson, N. M. Saha, J. Med. Chem., 8, 469 (1965).
75. H. E. Ungnade, E. F. Orwoll, J. Am. Chem. Soc., 65, 1736 (1943).
76. R. Q. Brewster, F. Strain, Там же, 56, 117 (1934).
77. E. E. Turner, A. B. Sheppard, J. Chem. Soc., 1925, 544.
78. R. Pummerer, D. Melamed, H. Putifarcken, Ber., 55B, 3116 (1922).
79. A. Kotera, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70, 122 (1949); C. A., 45, 6598 (1951).
80. Голланд. заявка 6410246 (1965); C. A., 63, 8516 (1965).
81. H. A. Scarborough, J. Z. Sweeten, J. Chem. Soc., 1934, 867.
82. W. D. Maclay, C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 54, 3310 (1932).
83. Е. Е. Барони, К. А. Ковырзина, Т. А. Цветкова, Авт. свид. СССР 306145 (1971); РЖХим., 1972, 6C374П.
84. A. H. Cook, W. Waddington, J. Chem. Soc., 1945, 402.
85. Ю. С. Цизин, О. Н. Толкачев, Л. В. Волкова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 29, 1631 (1959).
86. T. Kometani, K. Fukumoto, S. Shibuya, T. Nakano, Chem. Pharm. Bull., 11, 1299 (1963).
87. G. Schiemann, W. Winkelmüller, J. prakt. Chem., 135, 101 (1932).
88. В. Д. Безуэльый, Н. Ю. Аронская, Л. Я. Хейфец, ЖПХ, 44, 2544 (1971).
89. M. J. Rarick, R. Q. Brewster, F. D. Dains, J. Am. Chem. Soc., 55, 1289 (1933).
90. S. Goldschmidt, E. Schulz, H. Bernard, Lieb. Ann., 478, 1 (1930).

91. Е. Е. Барони, В. Н. Карвонопуло, К. А. Ковырзина, Н. С. Курсанова, Высокомол. соед., 10Б, 736 (1968).
92. M. Oesterlin, Monatsh. Chem., 57, 31 (1931).
93. И. Н. Горбачева, Е. Н. Цветков, Л. П. Варнакова, К. М. Лосев, Н. А. Преображенский, ЖХХ, 25, 2290 (1955).
94. О. Н. Толкачев, А. А. Черкасова, Н. А. Преображенский, Там же, 29, 1627 (1959).
95. T. Kametani, K. Fukumoto, K. Ogasawara, J. Pharm. Soc. Japan, 83, 180 (1963); C. A., 59, 6366 (1963).
96. K. Ikaishi, Там же, 79, 1493 (1959); C. A., 54, 10922 (1960).
97. F. Ullmann, C. Wagner, Lieb. Ann., 355, 359 (1907).
98. M. Gomberg, L. H. Cone, Там же, 370, 142 (1909).
99. F. Ullmann, H. Kipper, Ber., 38, 2120 (1905).
100. F. Ullmann, L. Panchaud, Lieb. Ann., 350, 108 (1907).
101. P. A. Sartorietto, F. J. Sowa, J. Am. Chem. Soc., 59, 603 (1937).
102. E. Van Heyningen, J. Org. Chem., 26, 3850 (1961).
103. H. E. Ungnade, H. Hein, Там же, 14, 911 (1949).
104. J. Loevenich, W. Becker, T. Schröder, J. prakt. Chem., 127, 248 (1930).
105. Е. Е. Барони, Л. И. Карагашвили, К. А. Ковырзина, Л. Д. Радайкина, ЖПХ, 43, 719 (1970).
106. H. Suzumura, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 108 (1962).
107. H. Yamaguchi, J. Pharm. Soc. Japan, 71, 1447 (1951); C. A., 46, 8039 (1952).
108. N. Marriano, A. L. Vullo, Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Nat. Catania, [4] 6, № 23, 145 (1961); C. A., 58, 7855 (1963).
109. C. M. Suter, F. O. Green, J. Am. Chem. Soc., 59, 2578 (1937).
110. H. A. Scarborough, J. Chem. Soc., 1929, 2361.
111. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, С. Ф. Василевский, В. Н. Андриевски Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 307.
112. A. Lüttringhaus, G. Säff, Lieb. Ann., 542, 241 (1939).
113. H. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc., 63, 2091 (1941).
114. W. Dilthey, J. prakt. Chem., 136, 49 (1933).
115. H. E. Ungnade, E. F. Orwoll, Org. Synth., 26, 50 (1946).
116. F. Ullmann, P. Sponagel, Ber., 38, 2211 (1905).
117. F. Ullmann, A. Stein, Там же, 39, 622 (1906).
118. R. Anschütz, W. Classen, Там же, 55, 680 (1922).
119. R. Anschütz, Там же, 52, 1875 (1919).
120. H. Kondo, Z. Narita, S. Uyeo, Там же, 68, 519 (1935).
121. T. R. Lea, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1926, 411.
122. Y. S. Agasimundin, S. Rajagopal, Chem. Ber., 100, 383 (1967).
123. W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering, E. Hausdörfer, J. prakt. Chem., 117, 337 (1927).
124. Т. Сёдзи, Т. Сатору, О. Тосихару, Х. Кадзунори, J. Pharm. Soc. Japan, 89, 1417 (1969); РЖХм., 1970, 11Ж 223.
125. M. Tomita, E. Takamizawa, T. Fujishara, Там же, 65, № 5/6А, 8 (1945); C. A., 45, 5653 (1951).
126. M. Tomita, Там же, 56, 816 (1936); C. A., 32, 8426 (1938).
127. F. Lions, A. M. Willison, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 71, 435 (1938); C. A., 33, 161 (1939).
128. J. Keimatsu, E. Yamaguchi, J. Pharm. Soc. Japan, 56, 680 (1936); C. A., 31, 2590 (1937).
129. Л. Д. Корякина, Тр. Воронеж. технол. ин-та, 19, вып. 2, 34 (1971).
130. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, J. Am. Chem. Soc., 80, 1198 (1958).
131. A. B. Sen, G. A. K. Sen, J. Indian Chem. Soc., 32, 619 (1955).
132. Е. Е. Барони, Л. И. Карагашвили, К. А. Ковырзина, ЖОрХ, 7, 2395 (1971).
133. G. P. Brown, S. Aftergut, R. J. Blackington, J. Chem. Eng. Data, 6, 125 (1961).
134. Англ. пат. 874979 (1958); C. A., 56, 8637 (1962).
135. Англ. пат. 886978 (1958); C. A., 56, 14537 (1962).
136. H. Suzumura, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1822 (1961).
137. W. J. Schnabel, Ам. пат. 3013044 (1959); C. A., 56, 8746 (1962).
138. H. McCombie, W. G. Macmillan, H. A. Scarborough, J. Chem. Soc., 1930, 1202.
139. C. A. Doran, J. Am. Chem. Soc., 51, 3447 (1929).
140. S. Sakauti, J. Pharm. Soc. Japan, 59, 502 (1939); C. A., 34, 86 (1940).
141. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, ЖОрХ, 4, 75 (1968).
142. H. E. Ungnade, K. T. Zilch, J. Org. Chem., 15, 1108 (1950).
143. О. В. Бахвалов, В. А. Коптиюг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 143.
144. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, ЖОрХ, 6, 88 (1970).
145. А. И. Динцес, Г. В. Ключко, Ю. И. Турский, Нефтехимия, 9, 450 (1969).
146. М. Г. Руденко, И. Г. Турянчик, М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкова, Изв. АН СССР. сер. хим., 1969, 142.
147. D. E. Janssen, J. Van Allan, C. V. Wilson, J. Org. Chem., 20, 1826 (1955).
148. J. Forrest, J. Chem. Soc., 1960, 581.

149. Англ. пат. 932424 (1963); С. А., 60, 2836 (1964).
150. K. Casabza, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 86, 933 (1965); РЖХим., 1966, 20Ж251.
151. G. A. Richardson, E. S. Blake, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 7, 17 (1968); С. А., 68, 77890 (1968).
152. A. S. Teot, E. P. Merica, Ам. пат. 3247245 (1966); РЖХим., 1967, 22С 265П.
153. G. P. Brown, R. J. Blackington, Ам. пат. 3268478 (1966); РЖХим., 1967, 22С 244П.
154. T. Inoue, K. Kato, H. Fujita, Y. Kiyohisa, T. Toyama, T. Yoshimoto, Ам. пат. 3401031 (1968); РЖХим., 1970, 6Н 933П.
155. R. L. Johnson, Ам. пат. 3130162 (1964); С. А., 61, 5438 (1964).
156. O. H. Карпов, А. О. Гинзбург, Н. С. Гайдай, А. Г. Токарчук, Авт. свид. СССР 257489 (1970); РЖХим., 1971, 14Н 1851П.
157. K. Marx, H. Wesche, Ам. пат. 2008987 (1935); С. А., 29, 5856 (1935).
158. H. H. Ворожцов, А. Г. Ошуев, Авт. свид. СССР 40345 (1934); С. А., 30, 3838 (1936).
159. K. J. Sax, Ам. пат. 3083234 (1963); С. А., 59, 8657 (1963).
160. M. Green, W. E. Solodar, Ам. пат. 3188343 (1965); С. А., 63, 8263 (1965).
161. J. K. Wolfe, Ам. пат. 2547679 (1951); С. А., 45, 9081 (1951).
162. R. L. Johnson, Ам. пат. 3081355 (1963); С. А., 59, 3835 (1963).
163. S. Buchman, H. A. Scarborough, J. Chem. Soc., 1934, 705.
164. O. Schickh, Ber., 69B, 242, (1936).
165. E. P. Merica, Ам. пат. 3441615 (1969); С. А., 71, 41047 (1969).
166. F. Ullmann, M. Zlokasoff, Ber., 38, 2111 (1905).
167. H. Weingarten, J. Org. Chem., 29, 977 (1964).
168. W. C. Hamman, R. M. Schistla, Ам. пат. 3471574; РЖХим., 1970, 20Н127.
169. G. S. Stamatoff, Ам. пат. 3228910 (1966); С. А., 64, 12838 (1966).
170. Голланд. заявка 6410934 (1965); С. А., 63, 8263 (1965).
171. Б. И. Степанов, М. А. Андреева, ЖОХ, 30, 2748 (1960).
172. Н. А. Розанельская, Б. И. Степанов, Там же, 31, 758 (1961).
173. Б. И. Степанов, Л. Н. Аринич, Там же, 29, 3052 (1959).
174. Б. И. Степанов, М. А. Андреева, НДВШ, Химия и химич. технол., 1959, 141.
175. W. R. H. Hurtley, J. Chem. Soc., 1929, 1870.
176. Б. И. Степанов, ЖОХ, 32, 3741 (1962).
177. Б. И. Степанов, Л. А. Дедюхина, Т. Т. Страшнова, Там же, 28, 1921 (1958).
178. Б. И. Степанов, Там же, 28, 2676 (1958).
179. Б. И. Степанов, Там же, 30, 2008 (1960).
180. A. G. Farnham, R. N. Jonson, Ам. пат. 3332909 (1967); РЖХим., 1968, 23С 304П.
181. J. R. Campbell, Австрал. пат. 402977 (1970); РЖХим., 1971, 22С 374П.
182. H. J. Hageman, W. G. B. Huysmans, Rec. trav. chim., 91, 528 (1972).
183. D. A. Bolon, J. Org. Chem., 34, 2031 (1969).
184. З. С. Акушин, Уч. зап. Казанского ГУ, 101, кн. 3, вып. 2, 61 (1941).
185. R. G. Neville, J. W. Mahoney, J. Appl. Polym. Sci., 11, 2029 (1967).
186. J. E. Livak, E. C. Britton, Ам. пат. 3294846 (1966); С. А., 66, 65281 (1967).
187. Н. Ю. Аронская, Р. М. Гельштейн, В. Д. Безуглый, Авт. свид. СССР 281481 (1970); РЖХим., 1971, 14Н 1861П.
188. J. R. Crowder, E. E. Glover, M. F. Grundon, H. X. Kaempfen, J. Chem. Soc., 1963, 4578.
189. K. Auwers, T. Markovits, Ber., 38, 226 (1905).
190. G. Irick, G. F. Hawkins, Ам. пат. 3379771; С. А., 69, 51830 (1968).
191. E. A. Ebach, E. P. Merica, J. C. Valenta, Ам. пат. 3247234 (1966); С. А., 65, 3064 (1966).
192. T. Kawaki, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1499 (1972).
193. J. A. McRae, R. Y. Mair, J. J. Ursprung, H. H. Gibbs, J. Org. Chem., 19, 1500 (1954).
194. R. H. F. Manske, A. E. Ledingham, J. Am. Chem. Soc., 72, 4797 (1950).
195. G. P. Brown, A. Goldman, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 5, 195 (1964); РЖХим., 1965, 21С 157.
196. M. D. Raush, J. Org. Chem., 26, 1802 (1961).
197. A. A. Goldberg, H. A. Walker, J. Chem. Soc., 1953, 1348.
198. A. A. Goldberg, H. A. Walker, Там же, 1953, 2049.
199. J. R. Cannon, T. M. Cresp. B. W. Metcalf, M. V. Sargent, J. A. Elix, Chem. Commun., 1971, 473.
200. E. Roberts, E. E. Turner, J. Chem. Soc., 1925, 2004.
201. C. S. Angadiyavar, S. Rajagopal, Monatsh. Chem., 99, 1014 (1968).
202. C. R. Harington, R. V. P. Rivers, J. Chem. Soc., 1940, 1101.
203. T. C. Bruice, N. Kharasch, R. J. Winzler, J. Org. Chem., 18, 83 (1953).
204. E. T. Burrows, J. C. Clayton, B. A. Hems, A. G. Long, J. Chem. Soc., 1949, 519.
205. Y. Asahina, F. Fuzikawa, Ber., 67, 163 (1934).
206. J. Walker, J. Chem. Soc., 1942, 347.
207. C. R. Harington, Biochem. J., 20, 300 (1926).
208. M. Walter, Festschrift Emil C. Barell, 1936, 266; С. А., 31, 2348 (1937).

209. M. S. Lesslie, U. J. H. Mayer, J. Chem. Soc., 1961, 6II.
210. M. Tomita, J. Pharm. Soc. Japan, 57, 391 (1937); C. A., 33, 2117 (1939).
211. R. Robinson, S. Sugasawa, J. Chem. Soc., 1931, 3173.
212. M. Kulka, R. H. F. Manske, J. Am. Chem. Soc., 75, 1322 (1953).
213. W. Mayer, Lieb. Ann., 578, 34 (1952).
214. F. Faltis, H. Frauendorfer, Ber., 63, 806 (1930).
215. F. Faltis, K. Zwerina, Там же, 62, 1034 (1929).
216. F. Faltis, K. Kadiera, F. Doblhammer, Там же, 69, 1269 (1936).
217. F. Faltis, A. Troller, Там же, 61, 345 (1928).
218. K. Fujitani, T. Kishimoto, S. Niimura, J. Pharm. Soc. Japan, 83, 412 (1963); C. A., 59, 5207 (1963).
219. E. Späth, J. Plikl, Ber., 62, 2251 (1929).
220. F. Faltis, F. Kloiber, L. Gutlohn, A. B. Gahlib Attia, Monatsh. Chem., 53/54, 623 (1929).
221. S. B. Hamilton, H. S. Blanchard, J. Org. Chem., 35, 3348 (1970).
222. W. C. Hammann, R. M. Schisla, J. S. Adams, S. D. Koch, J. Chem. Eng. Data, 15, 352 (1970).
223. V. N. Sharma, S. Dutt, J. Indian Chem. Soc., 12, 774 (1935).
224. K. Naumann, A. Greuzburg, S. Heidenreich, Пат. ГДР 80219 (1971); РЖХим., 1972, 3Н 1541.
225. Б. И. Степанов, Н. А. Розанельская, В. Ф. Травень, ЖОХ, 32, 3737 (1962).
226. P. E. Weston, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 50, 859 (1928).
227. B. E. Jennings, M. E. Jones, J. B. Rose, J. Polymer Sci., C, 1967, № 16, 715.
228. Ф. М. Вайнштейн, Н. И. Каменичная, Е. И. Томиленко, Е. А. Шилов, Кинетика и катализ, 12, 613 (1971).
229. P. E. Fanta, Chem. Revs., 64, 613 (1964).
230. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Усп. химии, 41, 2198 (1972).
231. M. Dahlgard, R. Q. Brewster, J. Am. Chem. Soc., 80, 5861 (1958).
232. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1968.
233. В. Н. Дрозд, О. И. Трифонова, ЖОрХ, 6, 2493 (1970).
234. M. Tomita, H. Watanabe, J. Pharm. Soc. Japan, 58, 783 (1938); C. A., 33, 2524 (1939).
235. R. G. R. Bacon, O. J. Stewart, J. Chem. Soc. (C), 1969, 301.
236. R. G. R. Bacon, S. G. Seeterman, O. J. Stewart, Tetrahedron Letters, 1967, 2003.
237. R. Adams, D. C. Pease, J. H. Clark, B. R. Baker, J. Chem. Soc., 1940, 2197.
238. H. Raistrick, C. E. Stickings, R. Thomas, Biochem. J., 55, 421 (1953).
239. R. W. Turner, E. L. Amma, J. Am. Chem. Soc., 85, 4046 (1963).
240. B. Wicholis, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551.
241. В. В. Копылов, Сб. Анилино-красочн. промышл., М., 1970, вып. 1, стр. 5.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Новосибирский государственный
университет