

УДК 547.211; 547.223; 547.322

ЭФИРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ УЛЬМАНА

А. А. Мороз и М. С. 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.

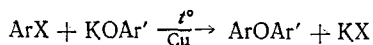
Библиография — 241 наименование.

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 каталитический 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, находящихся важное применение в различных областях новой техники, например, в качестве масел для создания сверхвысокого вакуума, высокотемпературных смазок, гидравлических жидкостей и т. д.¹²⁻²⁰

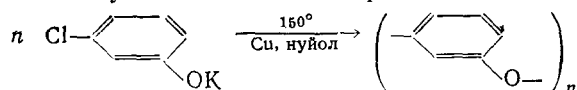
В препаративной химии с помощью конденсации Ульмана синтезируют разнообразные диарилловые эфиры, в том числе промежуточные в синтезе таких сложных природных соединений, как алкалоиды²¹⁻³⁶, а также дифенилендиоксиды³⁷⁻⁴¹.

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.

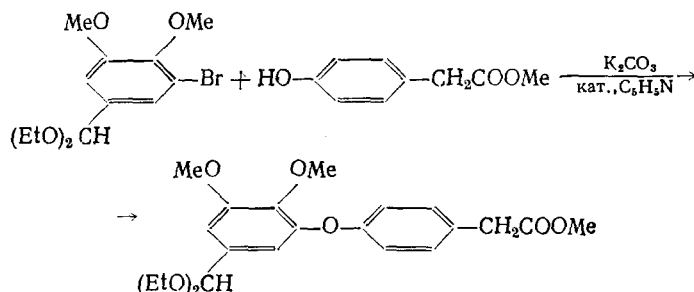
Известны попытки замены медных катализаторов другими металлами, солями и окислами: Ti^{223} , Fe^{224} , $Co(OCOMe)_2^{225}$, $Ni(NO_3)_2^{225}$ и $Al_2O_3^{224}$, но эти катализаторы не получили распространения, вероятно, ввиду своей невысокой активности.

Вопреки первоначальному мнению¹⁶⁶, относительная каталитическая 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 каталитической 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 диэтилацетата 5-бромвератрового альдегида с метиловым эфиром *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 -бромнафталина с фенолом в коллидине (табл. 1)

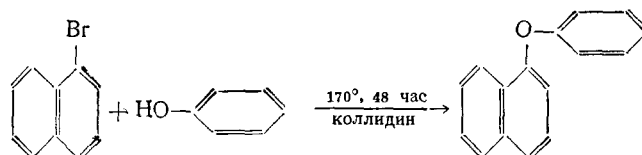


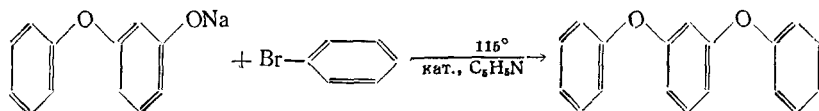
ТАБЛИЦА 1

Катализатор	Cu_2O	CuO	Cu	$CuCl$	$CuBr$	$CuCl_2$
Выход α -феноксинафталина, %	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 мелкоизмельченной металлической меди.

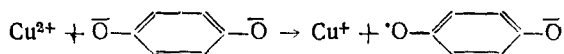
По данным ⁴⁴ CuBr_2 , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OCOMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuI , CuBr и CuCl как катализаторы конденсации бромбензола с фенолятом калия в диглиме равновалентны. Металлическая медь, Cu_2O , CuO и CuSO_4 в этой реакции неактивны.

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



Первая попытка выявить каталитически 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 CuBr_2 . Эти соли обладали одинаковой каталитической активностью, а спектры ЭПР и магнитная восприимчивость каталитических растворов в обоих случаях были близки между собой. Однако раствор CuBr , приготовленный в атмосфере N_2 , давал более слабый сигнал ЭПР, чем раствор CuBr_2 и имел ничтожную магнитную восприимчивость. При проведении же конденсации в инертной атмосфере скорости реакции возрастали. Отсюда следовало, что активной формой медного катализатора является одновалентная медь. Каталитическое 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 CuBr_2 и фенолята калия в диглиме в воду, оказался солью одновалентной меди, а добавление к соответствующему каталитическому раствору 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, 2,5-ди-*трет*-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 *m*-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 единственно 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 флороглюцина) объяснены полимеризационными процессами с участием ион-радикалов типа семихинона:



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}, диглим ^{15, 42, 44, 222}, диоксан ^{22, 171, 173, 174, 176}, кетоны ^{65, 83, 169, 180}, диметилформамид ^{11, 55, 187, 189}, диметилсульфоксид ^{11, 227}, нитробензол ^{84, 197, 204}, пиридин и его производные ^{23, 26, 25, 29, 34, 46, 55, 57, 58, 85, 86, 172, 188}, хинолин ⁶³ 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 ниже ⁵³ (см. табл. 2):

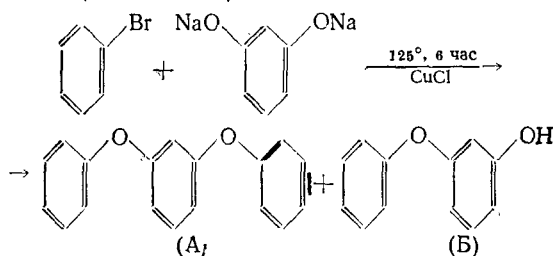


ТАБЛИЦА 2

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>n</i> -бутиламин	32	19	бис (2-Метоксиэтиловый) эфир	21	25
1-Метил-2-пирролидинон	11	46			

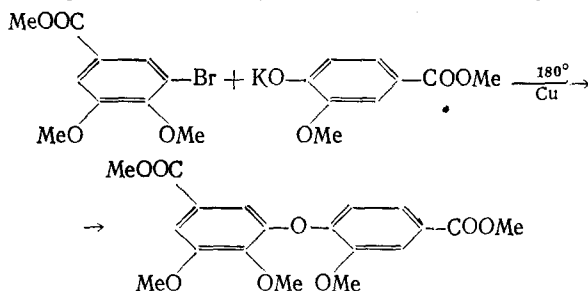
Попытка найти строгие корреляции между эффективностью растворителя и его характеристиками, например, основностью, оказалась безуспешной ⁴⁵.

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 гетероатома ⁵³. Если предположить, что действие катализатора так или иначе связано также с образованием комплексов

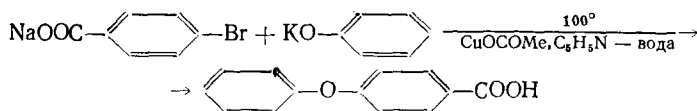
с реагентами, то необходимо, чтобы комплекс медь — растворитель был в достаточной степени диссоциирован. Действительно, замена 9% пиридина в приведенном выше примере конденсации бромбензола с *m*-резорцинатом натрия более сильным лигандом — α, α' -бипиридилем — приводит к снижению выхода *m*-дифеноксibenзола 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 $(C_5H_5N)_2CuCl_2Cu(OMe)_2$ ⁵⁴. 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 $MeOCH_2COOCH_2CH_2OSHO$. 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 вдвое 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 реакции^{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}.

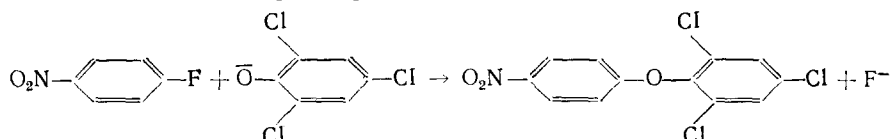
5. Реакционная способность арилгалогенидов

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-

сацией иод-, бром- и хлорбензола с фенолом выходы дифенилового эфира в стандартизованных условиях (170°, 72 часа, Cu_2O , коллидин) составляли 70, 42, 10% соответственно ⁶⁰.

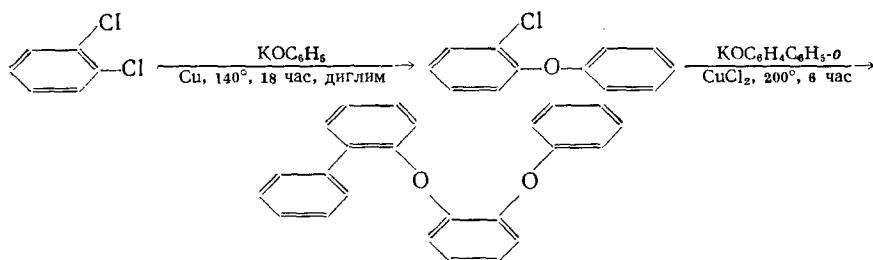
Определены относительные скорости конденсации галогенбензолов с фенолятом калия в диглиме при 160° в присутствии CuCl_2 ¹⁶⁷. Для PhI , PhBr , PhCl , PhF они соответственно равны 40, 40, 1 и 10^{-3} , причем в результате более точных кинетических измерений было найдено, что для PhI скорость реакции больше,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

Вместе с тем, в литературе имеются данные о высокой активности некоторых арилфторидов ^{89, 231}. Например, согласно ²³¹, 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:

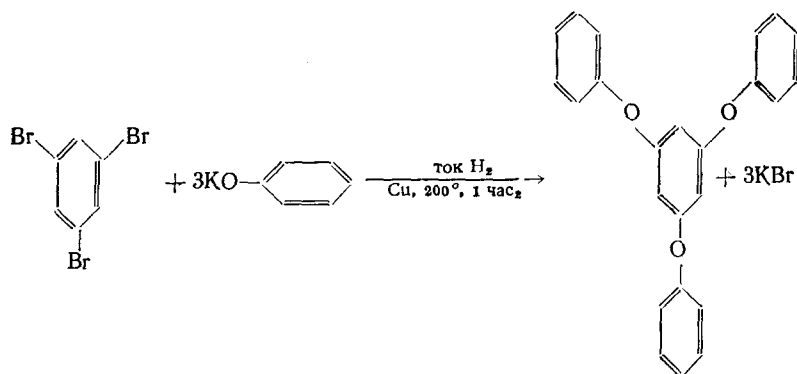


Не исключено, однако, что в этом случае основную роль начинает играть некаталитическая реакция замещения галогена, к которой наиболее склонны именно фторпроизводные ^{42, 232}.

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:

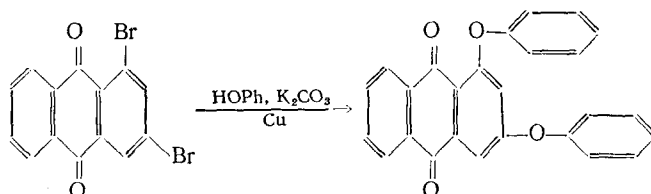


Ульману и Спонагелю ⁵⁰ из 1,3,5-трибромбензола удалось получить 1,3,5-трифеноксибензол с выходом 90%.



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

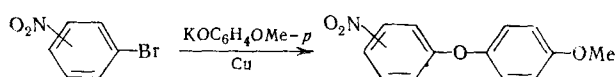
Описаны конденсации различных дигалогенантрахинонов; выходы диэфиров составляют 64—97%^{61, 84}. Например 1,3-дифеноксиантрахинон был синтезирован из соответствующего дибромид двухчасовым кипячением с избытком фенола в присутствии меди и поташа с выходом 97%⁶¹:



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 ^{15, 24, 37, 49, 67, 68, 78, 90} и NH_2 ⁶¹ не нуждаются в специальной защите.

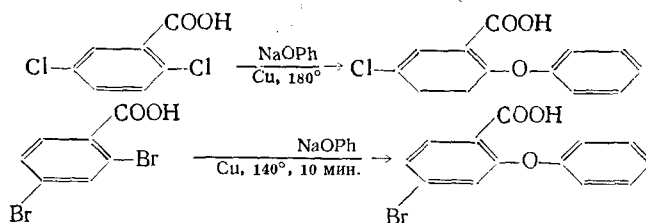
Природа и положение заместителей значительно влияют на реакционную способность арилгалогенидов. Сильно электроотрицательные группы в орто-положении к галогену оказывают на него заметное активирующее действие. К сожалению, данных для сравнения активирующего эффекта таких групп в литературе недостаточно.

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*-бромнитробензол с калиевой солью монометилового эфира гидрохинона дает 4-нитро-4'-метоксидифениловый эфир с выходом 80%, то из *m*-бромнитробензола в сравнимых условиях выход соответствующего дифенилового эфира составляет лишь 31%⁹⁶:

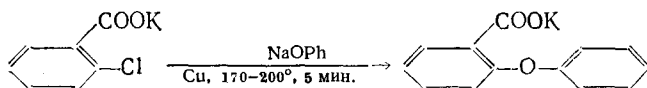


Благодаря повышенной реакционной способности *o*- и *p*-нитрогалогенбензолов выходы продуктов их конденсации, как правило, достигают 80—90%^{45, 64, 89, 93, 96, 197}.

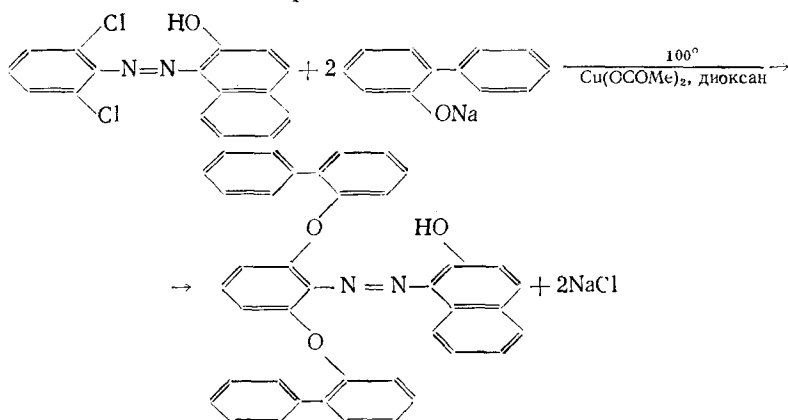
Активирующий эффект карбоксильной группы преимущественно проявляется, когда она находится в орто-положении к галогену. В дигалогидбензойных кислотах атом галогена в орто-положении замещается селективно^{97, 98}:



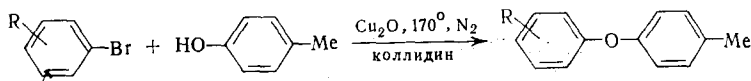
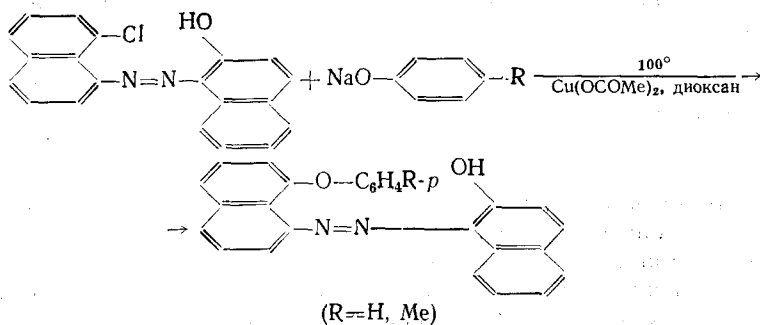
Показательно также, что в препаративных синтезах выходы *о*-арил-оксибензойных кислот нередко превосходят 80—90%^{99, 100, 166, 197}. Например, *о*-хлорбензойная кислота (в виде соли) с фенолятом натрия при кратковременном нагревании до 170—200° в присутствии медного порошка дает 90% *о*-феноксибензойной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



Высокой реакционной способностью обладает орто-галоген в азосоединениях^{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 α -хлор-нафталина¹⁷³:



(R = *о*-Me, *р*-Me, H, *р*-OMe)

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

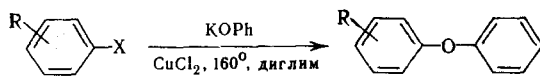
p-бромтолуолом и *p*-броманизолом в присутствии Cu_2O при 170° в течение 16 часов в коллидине получены близкие между собой выходы эфиров: 43, 42, 41 и 54% соответственно⁴⁵.

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

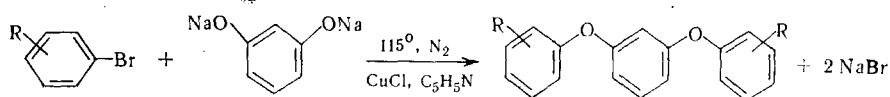
ТАБЛИЦА 3

$R(X=\text{Cl})$	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
$R(X=\text{Br})$	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:



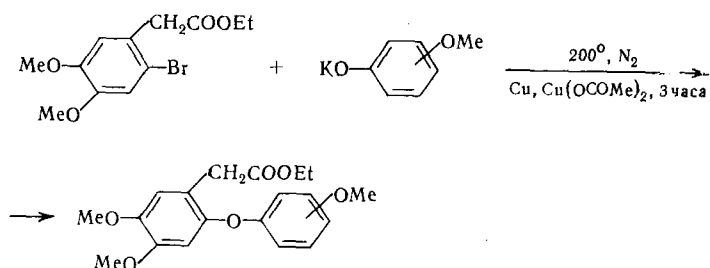
В соответствии с этим авторы работы⁵³ нашли, что в конденсации замещенных бромбензолов с резорцинатом натрия влияние заместителей вообще типично для нуклеофильного замещения и удовлетворительно описывается уравнением Гамметта со значением реакционной константы ρ , равным +1,4



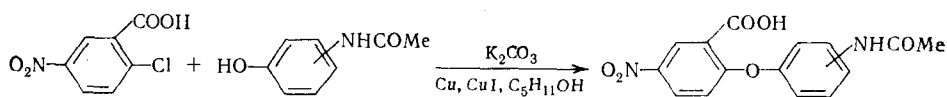
В этой реакции *p*-метоксигруппа оказывает некоторое дезактивирующее влияние на галоген и, следовательно, вопреки данным^{45, 167}, также не выпадает из общей зависимости. Следует, однако, подчеркнуть, что все эти количественные или полуколичественные определения выполнены для весьма ограниченного круга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

6. Фенольный компонент

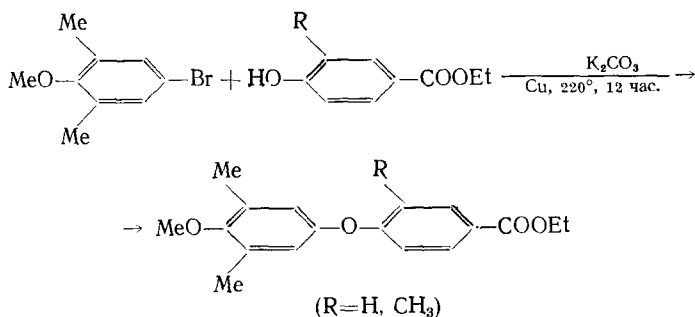
В литературе практически отсутствуют данные о влиянии строения фенольной компоненты на скорость конденсации. Электронодонорные группы в орто-положении, по-видимому, снижают ее реакционную способность. Так, в одинаковых условиях *o*-, *m*- и *p*-метоксифеноляты калия реагируют с этиловым эфиром 2-бром-4,5-диметоксифенилуксусной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



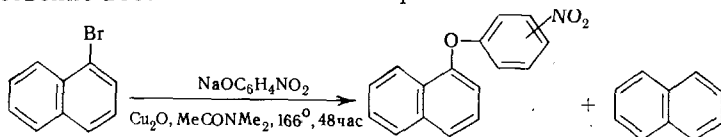
Реакция *p*-N-ацетиламинофенола с 2-хлор-5-нитробензойной кислотой (кипящий амиловый спирт, поташ, медный порошок и CuI) приводила к 2-(*p*-N-ацетиламинофенокси)-5-нитробензойной кислоте с выходом 79%, в то время как из *o*-N-ацетиламинофенола было получено лишь 19% эфира¹⁹⁷.



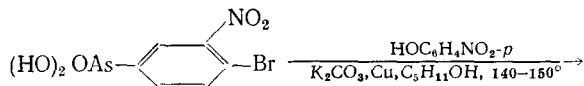
Если введение одной метильной группы в соседнее к гидроксилу положение в молекуле этилового эфира *p*-оксибензойной кислоты слабо отражалось на выходе продукта его конденсации с 4-бром-2,6-диметиланизолом, то две орто-метильных группы полностью тормозили эту реакцию¹⁰²:



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

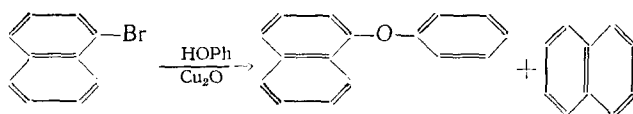


Относительно низкий выход эфира был получен и при конденсации *p*-нитрофенола с 2-нитро-4-арсонобромбензолом: 10% против 54% для незамещенного фенола в тех же условиях⁸²:



Растворитель заметно влияет на соотношение основного и побочных процессов. Так, α -бромнафталин с фенолом и Si_2O в 2,4,6-коллиндине дает 61% α -феноксинафталина, в хиолине — 46% и, кроме того, 12%

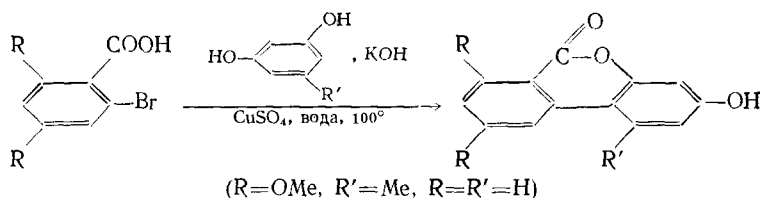
нафталина, в N-пиридиноксиде — 38% эфира и 36% нафталина⁴⁵:



Важно отметить, что особенности структуры арилгалогенида, обуславливающие 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.

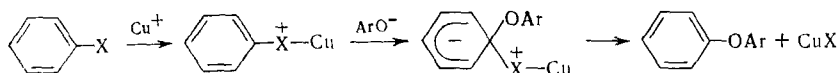
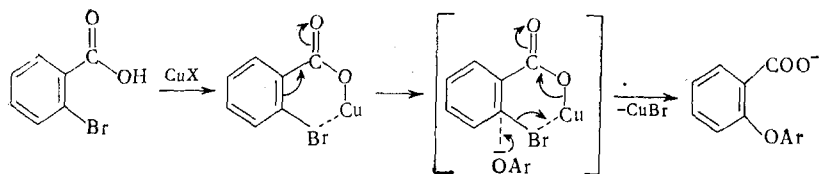
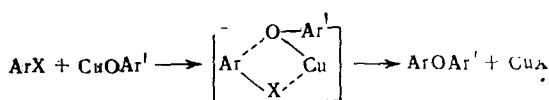


Схема Баннета и Цалера имела лишь принципиальный характер и за неимением экспериментальных данных не конкретизировала валентное состояние каталитически активной формы меди.

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

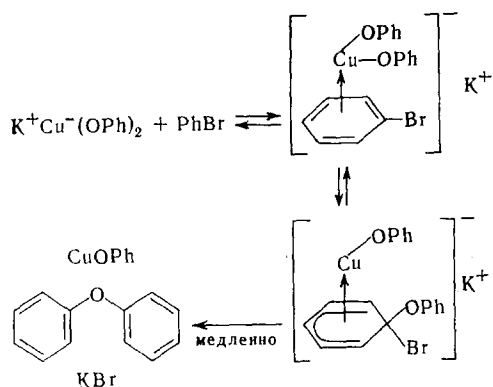
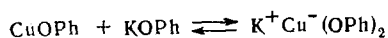
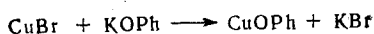


По-существу, аналогичная идея легла и в основу предположения¹⁹² о том, что конденсация протекает по обычному четырехцентровому механизму, предложенному для обменных реакций арилгалогенидов с медными солями⁴³.



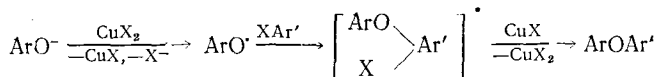
В соответствии с этим предположением в процессе реакции образуется фенолят одновалентной меди. Возможность получения эфиров непосредственно из арилгалогенидов и фенолятов меди была показана прямыми опытами^{192, 194}.

На несколько иной принципиальной основе базируется механизм конденсации, предложенный Вайнгартеном⁴⁴. Автор исходит из следующих экспериментально установленных положений: 1) каталитически активной формой медного катализатора является Cu^+ ; 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^+ — бензол²³⁹ и о большой легкости замещения галогена нуклеофилом в π -комплексах галогидных арилов с переходными металлами, таких как комплекс хлорбензола с трикарбонил 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, Госхимиздат, 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. Мэжкодански, Тр. Висш. икон. ин-т. София, 1967. 1968, № 1, 383; РЖХим., 1969, 13Н215.
6. Н. Е. 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); С. А., 51, 13329 (1957).
9. Р. М. Hergenrother, Н. Н. 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 жидкостн. «Химия», М., 1965, 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. Kametani, 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); С. А., 59, 8815 (1963).
27. H. Kondo, H. Kataoka, Y. Baka, Ann. Rept. J. T. S. U. U. Lab., 5, 59, (1954); С. А., 49, 14781 (1955).
28. Y. K. Sawa, N. Tsuji, S. Maeda, Tetrahedron, 15, 144 (1961).
29. T. Kametani, H. Iida, S. Tanako, Chem. Pharm. Bull., 17, 1729 (1969).
30. H. Kondo, K. Yano, J. Pharm. Soc. Japan, 50, 224 (1930); С. А., 24, 3513 (1930).
31. T. Kametani, S. Kakano, K. Haga, Chem. Pharm. Bull., 16, 663 (1968).
32. T. Kametani, H. Iida, S. Tanako, J. Pharm. Soc. Japan, 89, 230 (1969); С. А., 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); С. А., 45, 5653 (1951).
36. T. Kametani, K. Fukumoto, T. Nakano, Там же, 82, 1307 (1962); С. А., 58, 13913 (1963).
37. M. Tomita, Там же, 52, 429 (1932); С. А., 26, 4589 (1932).
38. M. Tomita, Там же, 52, 900 (1932); С. А., 27, 724 (1933).
39. M. Tomita, Там же, 53, 775 (1933); С. А., 28, 3391 (1934).
40. M. Tomita, Там же, 54, 885 (1934); С. А., 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); С. А., 61, 13445 (1964).
48. G. P. Brown, A. Goldman, Ам. пат. 3317467 (1967); РЖХим., 1968, 20С277П.
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., 13А, 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. I. 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, 23Н 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. Etzelmliller, 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. Puttfarcken, Ber., 55B, 3116 (1922).
79. A. Kotera, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 70, 122 (1949); С. А., 45, 6598 (1951).
80. Голланд. заявка 6410246 (1965); С. А., 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, 6С374П.
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. Kametani, 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. Безуглый, 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. Карвонополо, 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, ЖОХ, 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. Ikawa, 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. Sartoletto, 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. Карегиишвили, 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. Н. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, С. Ф. Василевский, В. Н. Андриевски Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, 307.
112. A. Lüttringhaus, G. Sääf, Lieb. Ann., 542, 241 (1939).
113. H. E. Ungnade, J. Am. Chem. Soc., 63, 2091 (1941).
114. W. Diltthey, 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. Diltthey, 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); РЖХим., 1970, 11Ж 223.
125. M. Tomita, E. Takamizawa, T. Fujiwara, Там же, 65, № 5/6A, 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. Карегиишвили, 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. Коптюг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 143.
144. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, ЖОрХ, 6, 88 (1970).
145. А. Н. 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. Шишкина, 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. К. Сагадзи, 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. О. Н. Карнов, А. О. Гинзбург, Н. С. Гайдай, А. Г. Токарчук, Авт. свид. СССР 257489 (1970); РЖХим., 1971, 14Н 185П.
157. K. Marx, H. Wesche, Ам. пат. 2008987 (1935); С. А., 29, 5856 (1935).
158. Н. Н. Ворожцов, А. Г. Ошчев, 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. Schista, 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. Hurlley, 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. Э. С. Акчурин, 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 186П.
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. Borrows, J. C. Clayton, B. A. Hems, A. G. Long, J. Chem. Soc., 1949, S190.
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, 611.
210. M. Tomita, J. Pharm. Soc. Japan, 57, 391 (1937); C. A., 33, 2117 (1939).
211. R. Robinson, S. Sugawara, 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. Pökl, Ber., 62, 2251 (1929).
220. F. Faltis, F. Kloiber, L. Gullöhn, 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 154П.
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, ЖОХ, 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. Seeteman, 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. Wicholls, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 551.
241. В. В. Копылов, Сб. Анилино-красочн. промышл., М., 1970, вып. I, стр. 5.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР

Новосибирский государственный
университет