

УДК 547.412+547.311+547.312

СОЛИ МЕДИ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*Баданян Ш. О., Восканян М. Г., Чобанян Ж. А.*

Систематизированы и рассмотрены реакции медных комплексов и медь-органических соединений. Основное внимание уделено превращениям медных комплексов, приводящим к образованию углерод-углеродной связи. Обсуждено влияние различных параметров на направление и механизм ку-прокаталитических реакций.

Библиография — 343 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2049
II. Реакции присоединения	2051
III. Реакции замещения	2055
IV. Алкилирование, арилирование и ацилирование	2057
V. Перегруппировки	2058
VI. Реакции димеризации	2060

## I. ВВЕДЕНИЕ

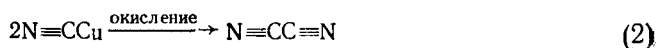
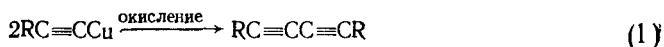
Изучение каталитических процессов, протекающих с неопредельными системами, и изыскание путей их практического использования — одно из наиболее быстро развивающихся направлений органической химии. Очень широко распространены синтезы с применением катализаторов на основе солей меди или медьорганических соединений [1—12]. Соли меди благодаря наличию необычных и в какой-то мере уникальных каталитических свойств давно привлекают внимание широкого круга исследователей; так, во многих важных промышленных процессах — получение винилацетилена, акрилонитрила, винилхлорида, ацетальдегида и т. д. в качестве катализатора употребляют хлористую медь.

Оценивая реакции, протекающие в присутствии медьорганических катализаторов, можно сказать, что они продолжают оставаться одним из основных синтетических методов современной органической химии, позволяющим получать соединения различных классов [8, 9, 13]. Несмотря на то, что первая реакция, протекающая через медьорганические соединения, была осуществлена еще в 1869 г. Глязером, химия таких реакций получила особое развитие в последние два десятилетия. Так, до шестидесятих годов нашего столетия были известны всего шесть реакций [13—18], основанных на медьорганических соединениях ((1) — (6)).

## А. Реакции замещения

## 1. Симметричные окислительные сочетания:

а) реакция Глязера [15, 16]:



б) синтез биариллов по Ульману [15, 17]:



2. Асимметричные окислительные сочетания:

а) синтез нитрилов по Роземунду [15]:

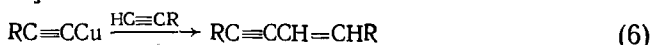


б) синтез нитрилов по Гаттерману [15]:



### Б. Реакции присоединения

Реакции Штрауса [18]:

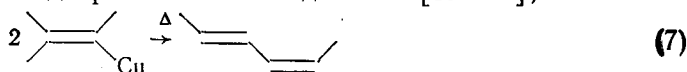


В течение последних двадцати лет были открыты еще шесть новых реакций ((7)—(12)) на их основе [4, 5—28].

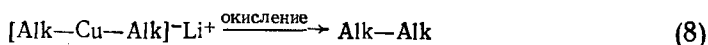
### А. Реакция замещения

1. Симметричные окислительные сочетания:

а) реакции винилмедьорганических соединений [19—22];

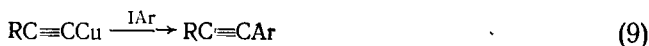


б) окислительные сочетания *at*-комплексов меди [23]:

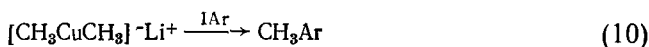


2. Асимметричные окислительные сочетания:

а) реакции ацетиленидов меди с арилгалогенидами [5, 6, 24, 25]:

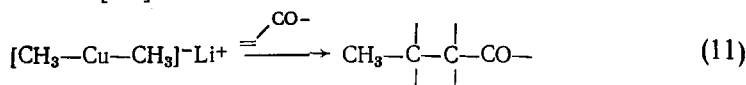


б) синтез углеводородов из *at*-комплексов меди и арилгалогенидов [26]:

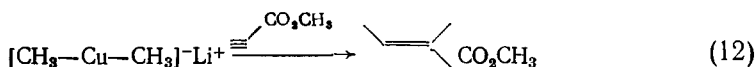


### Б. Реакции присоединения *at*-комплексов меди

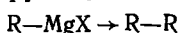
а) к двойной связи [27]:



б) к тройной связи [28]:



Если к сказанному выше добавить, что медьорганические соединения катализируют и реакцию сочетания магнийорганических соединений с различными галогенидами [29, 30] или димеризацию алкильных, алкенильных или алкинильных групп [29—32] из комплексов Гриньяра



а также применение комплексных солей меди в качестве окислителей (реактивы Бенедикта, Берфорда, Фелинга, Пэви и др.) [33] и т. д., то более наглядным станет обширный спектр действия медьорганических комплексов и медьорганических соединений в органической химии.

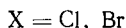
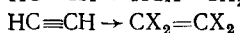
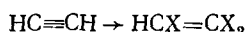
Одновременно с интенсивными исследованиями в области купрокатализа в последние годы в литературе появились также прекрасные написанные обзорные статьи [8—14, 17], авторы которых в основном обсуждали реакции гомо- и гетерокупратов, и уделяли меньше внимания реакциям, протекающим через медьорганические комплексы [34—36]. Поэтому в настоящем обзоре с целью обобщения имеющегося в литературе материала по многочисленным примерам реакций с медьорганическими соединениями и комплексами предпринята попытка систематизировать обширный экспериментальный материал по реакциям с участием медьорганических комплексов; основное внимание обращено на каталитические превращения непредельных соединений в присутствии солей меди.

Обычно среди медьорганических соединений различают гомокупраты, гетерокупраты и  $\pi$ -комплексы меди с органическими соединениями. Однако часто реакции комплексных соединений меди и купратов, особенно гетерокупратов, трудно отличить от реакций чистых медьорганических соединений. Поэтому по примеру многих авторов, уже обобщивших различные аспекты реакций медьорганических соединений, для удобства и при необходимости мы также будем рассматривать их вместе.

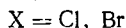
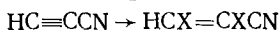
## II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

### 1. Галогенирование

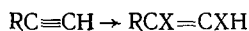
Солянокислый раствор хлоридов меди является хорошим хлорирующим агентом ацетилена до *транс*-дихлорэтилена [37—48]. Аналогично смесь бромистой и бромной меди бромрует ацетилен в дибромэтилен [42]. Имеется сообщение [43] о том, что при хлорировании получается и 1,1-дихлорэтилен [43]. По некоторым данным, при проведении реакции хлорирования [49, 50], а также бромирования [51] в менее кислых средах и в избытке солей меди выделяются три- и тетрагалогенэтилены [49, 50, 52].



Галогениды двухвалентной меди почти количественно превращают цианацетилен в дигалоакрилонитрил [53].



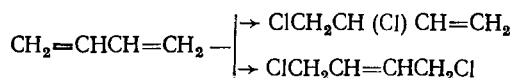
Смесь солей одно- и двухвалентной меди в дальнейшем широко применялась для галогенирования винилацетилена [38, 44, 54], фенилацетилена [44], диацетилена [54, 55], дивинилацетиленов [56], а также функционально-замещенных ацетиленовых [57—61] и диацетиленовых соединений [62, 63]. Примечательно, что при этом галогенируется лишь тройная связь.



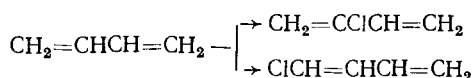
Различные авторы неоднократно обращались к проблеме выяснения механизма галогенирования кратных связей [3, 4, 39, 57, 64—69]; делались попытки экспериментально обосновать и связать все процессы,

протекающие в купрокаталитических растворах [3, 4, 57, 65, 70]. Однако в настоящее время нельзя дать исчерпывающих ответов на многочисленные вопросы, возникающие при обсуждении механизма этих реакций.

Галогенирование ацетилена и его производных обычно проводится в водных, водноспиртовых растворах; в качестве растворителей применяют также диметилформамид, диоксан и т. д. Однако в аналогичных условиях алкены или алкадиены не взаимодействуют с солями двухвалентной меди. Так, было показано, что хлорирование бутадиена можно осуществить только с помощью расплавов хлоридов меди [71—73] или в псевдоожигенном слое катализатора [74]. Во всех указанных случаях основными продуктами реакции являлись 3,4-дихлор-1-бутен, и смесь *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутинов:



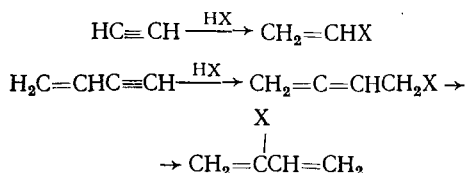
В дальнейшем путем добавления различных лигандов и восстановительных агентов удалось галогенировать различные диолефины [75—79]. Среди них особый интерес вызывает реакция, по которой бутадиен превращается в смесь 1- и 2-хлорбутадиенов [75]:



Наконец, следует отметить, что хлорная медь применялась также для галогенирования алкенов и циклоалкенов [61]. Как и ожидалось, эта реакция по сравнению с алкинами протекает менее успешно.

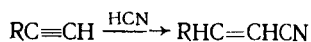
## 2. Гидрогалогенирование, присоединение HCN

Одной из наиболее важных областей применения солей меди является их использование в качестве катализаторов для гидрогалогенирования ацетилена [80] и винилацетилена [81]



До сих пор во многих странах мира хлористый винил и хлоропрен продолжают получать на основе этих реакций. В реакцию вступают также различные алкины, алкенины и их производные. Исследования, проведенные в этой области, неоднократно рассматривались и обобщались различными авторами [81—83].

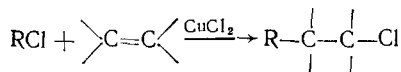
Найдено [84], что активированная комплексными солями меди тройная связь присоединяет цианистый водород.



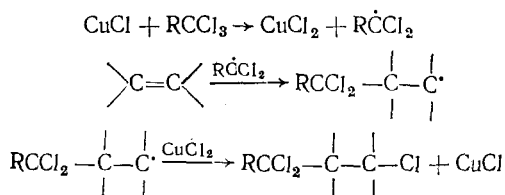
Указанный метод до настоящего времени является одним из наиболее приемлемых способов получения весьма важного мономера и реагента органической химии — акрилонитрила.

### 3. Присоединение по Ашеру — Вовси

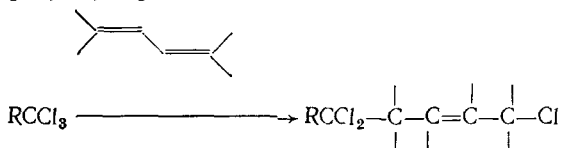
Другой важной областью применения солей меди является их использование в качестве катализаторов при алкилировании непредельных систем органическими полигалогенсоединениями. Так, Ашер и Вовси [85—87] показали, что в присутствии ионов меди хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорбромметан, сульфонилхлорид гладко присоединяются к алкенам:



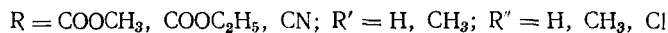
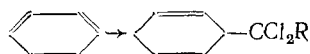
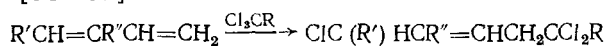
Интересно, что в этих условиях хорошим катализатором хлоралкилирования олефинов является соль одновалентной меди [88, 89], в случае которой радикал генерируется по схеме:



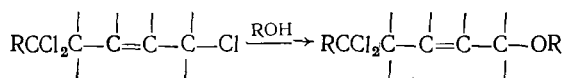
Аналогичные результаты получены другими авторами при реакции алкенов и стирола с одной стороны, и четыреххлористого углерода, трихлор- или дихлорацетонитрила — с другой [90—92]. Соли одновалентной меди успешно применены также для галогеналкилирования различных диенов хлороформом, четыреххлористым углеродом и бромтрихлорметаном [85, 88, 93].



С препаративной точки зрения наряду с описанной выше реакцией большой интерес представляет алкилирование бутадиена, изопрена, пиперилена, циклогексадиена, хлоропрена и других галогендиенов эфирами трихлоруксусной кислоты и трихлорацетонитрилом в присутствии закиси меди [94—97].

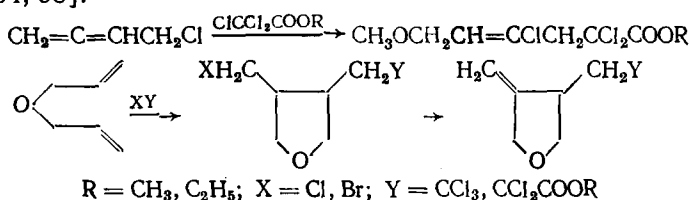


Примечательно то, что при проведении реакции в протонных растворителях соли одновалентной меди способствуют протеканию сольволиза генерируемого в процессе аллильного галогена с образованием эфира [95, 96].

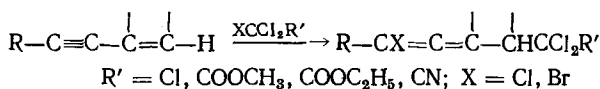


Этот катализатор успешно применен для присоединения полигалогенорганических соединений к кумулированным, а также изолированным

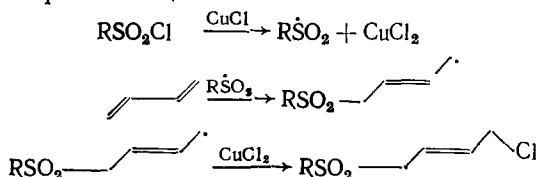
диенам [94, 98].



Недавно показано, что закись меди является хорошим катализатором присоединения трихлорбромметана, эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорацетонитрила к винил-, изопропенил-, циклогексенилацетиленам и их функционально-замещенным производным; при этом с хорошими выходами получены различные производные аллена [94, 97, 98]



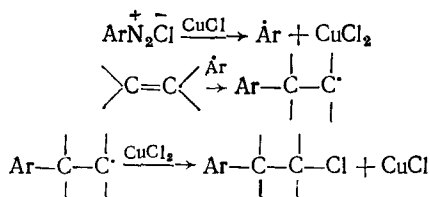
В присутствии солей меди успешно протекает также взаимодействие различных сульфонилхлоридов с диенами [88, 100—103]. Реакцию обычно представляют протекающей по схеме:



Галогенгидриды органических сульфокислот в аналогичных условиях, т. е. в присутствии хлорной меди, гладко присоединяются к винилацетиленовым углеводородам [104, 105], а также к их кремнийзамещенным аналогам [106, 107]. Установлено, что в случае углеводородов с нормальным строением енинового остатка присоединение происходит по двойной связи, в то время как в случае их кремнийсодержащих аналогов наблюдается также 1,4-присоединение. Таким образом, реакция Ашера — Вовси дает возможность синтезировать различные элементоорганические соединения на основе этилена, ацетилена и их производных.

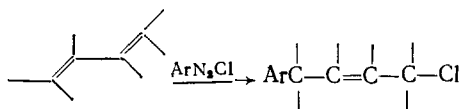
#### 4. Арилирование по Меервейну

Соли одновалентной меди успешно применялись при арилировании алкенов и их производных диазониевыми галогенидами по реакции Меервейна [108—110].

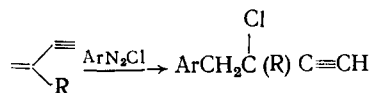


В арилирование по Меервейну вступают и различные диены [109, 111], алкины, енины [109, 112, 113]. Выявлены интересные закономерности сопряженного присоединения арильного остатка и галогена к диенам и особенно к ениновым системам. В первую очередь следует отме-

тить способность солей диазония арилировать сопряженные диены в 1,4-положение [109, 111, 113]



а также арилирование сопряженных ениновых соединений по двойной связи [81, 82, 114]:



Следует отметить также особенности реакции, связанные с влиянием соседних групп непредельных систем, наличия заместителей при ароматическом кольце солей диазония, pH среды, природы растворителей, роли катализатора и т. д., о которых можно получить исчерпывающую информацию из прекрасно написанных обзорных статей по реакции Мервейна [108, 109]. Примечательно, что с использованием указанной реакции синтезированы различные полифункциональные соединения, трудно доступные другими путями.

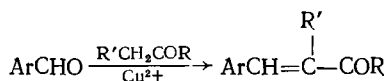
### 5. Алкинольный синтез Реппе — Джонса

Установлено, что комплексный катализатор на основе солей меди является хорошим агентом для конденсации ацетилена с формальдегидом не только под давлением [115—124], но и без него [124—132].



Реакция протекает более успешно с другими альдегидами [115] и с терминальными винилацетиленами [133].

Совсем недавно сообщено о том, что ионы двухвалентной меди являются хорошими агентами реакции альдольной конденсации [134, 135].



### 6. Генерирование карбенов

Среди купрокаталитических реакций значительный интерес представляет применение комплексных катализаторов на основе солей меди для генерирования карбенов. Проведено исследование особенностей поведения карбенов, полученных в присутствии ионов меди, в реакциях присоединения, перегруппировок и т. д. [136—140].

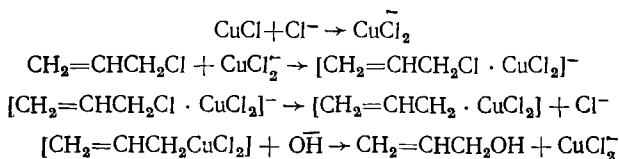
## III. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Соли меди нашли широкое применение в качестве удобных катализаторов и в реакциях замещения.

### 1. Реакции сольволиза

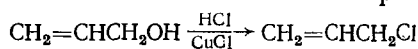
Показано [141], что гидролиз хлористого аллила ускоряется при добавлении в реакционную среду солянокислого раствора полухлористой меди. На основании кинетических исследований реакции авторы [141] пришли к выводу, что скорость гидролиза определяется стадией иониза-

ции комплексно связанного хлористого аллила.



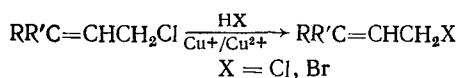
Те же авторы, продолжая изучение сольволиза замещенных аллилгалогенидов на примере отдельных стереоизомеров, заключили, что в этих реакциях в качестве катализатора выступает ион  $\text{CuCl}_2^-$  [142—144]. Каталитическое действие солей меди на гидролиз хлористого аллила в щелочной среде получило также подтверждение в работе [145].

Следует отметить, что другая группа исследователей доказала принципиальную возможность катализа солями меди обратной реакции, т. е. получения хлористого аллила из аллилового спирта [146—148].

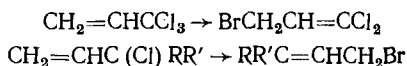


## 2. Обмен галогена

Недавно установлено, что соли одно- или двухвалентной меди катализируют обмен галогена в аллильных галогенидах [149—151]:

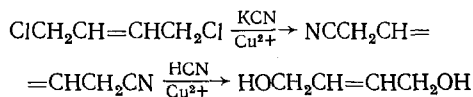


Интересно, что в случае замещенных аллильных галогенидов, одновременно наблюдается и перемещение реакционного центра [150]:



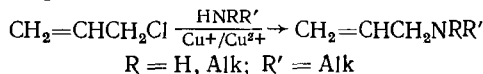
## 3. Смешанные реакции

Некоторые известные в настоящее время в литературе примеры показывают, что замещение аллильного хлора [152] или гидроксила [153] таким слабым нуклеофилом, каким является циан-анион, также можно успешно катализировать галогенидами меди.

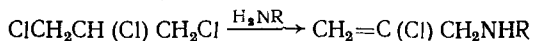


Обращает на себя внимание то, что при вовлечении в реакцию хлористого кротила одновременно протекает и дегидроконденсация за счет водородов метильной группы [154].

Соли меди являются также эффективными катализаторами взаимодействия галогена аллильного типа с аммиаком, первичными и вторичными аминами [155].



По патентным данным [156], медь или ее соли можно использовать в качестве катализатора для получения непредельных аминов по схеме:



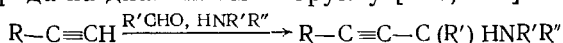


Полигалогеналкены также были вовлечены в реакцию с аминами в присутствии солей двухвалентной меди [157]. Имеется ряд сообщений о применении солей двухвалентной меди в качестве катализаторов при взаимодействии арилгалогенидов с аммиаком или аминами, приводящем к получению производных анилина [158—163].

#### 4. Замещение водорода С—Н-кислот

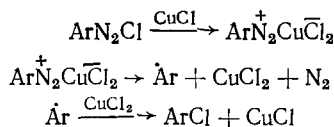
а) *На галоген*. По имеющимся в литературе данным, соли меди способствуют как замещению водорода на галоген в алканах, альдегидах и кетонах, так и дегидрогалогенированию галогеналканов [164—173]. Они успешно применяются для синтеза  $\alpha$ -галогеналкинов из терминальных ацетиленовых соединений [61, 174] и для хлорирования бутадиенсulfона до 1,1,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиена [175].

б) *На диалкиламиногруппы*. Хорошо известно также, что соли меди катализируют реакцию Манниха, в частности замещение активного ацетиленового водорода на диалкиламиногруппу [176, 177].



#### 5. Реакция Зандмейера

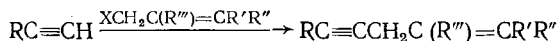
Интересным примером купрокатализа может служить превращение диазониевых соединений в арилгалогениды замещением диазогрупп на хлор по реакции Зандмейера, где в качестве катализатора снова употребляются соли одновалентной меди [178]. Согласно Кочи [179], процесс можно представить схемой:



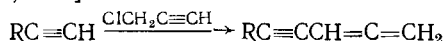
### IV. АЛКИЛИРОВАНИЕ, АРИЛИРОВАНИЕ, АЦИЛИРОВАНИЕ

#### 1. Алкилирование по Коланжу — Курцу

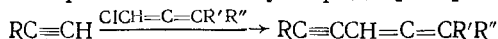
Соли одновалентной меди используются в качестве катализаторов для алкилирования терминальных ацетиленов аллильными галогенидами [180—188].



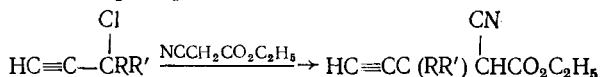
Таким путем синтезированы аллилацетилены, аллилацетиленовые спирты и т. д. Для реакции обычно достаточно каталитического количества хлористой меди. Обращает на себя внимание то, что пропаргилхлориды в аналогичных условиях реагируют в основном с инверсией реакционного центра [189, 190].



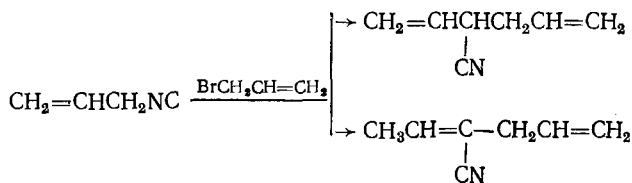
Отметим, что в указанную реакцию вступают и алленилгалогениды с галогеном у  $sp^2$ -гибридизованного углерода [191]:



С приведенными выше данными тесно связано алкилирование циануксусного эфира пропаргильными галогенидами в присутствии ноль- и одновалентной меди [192]:

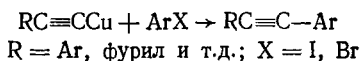


Наконец, закись меди успешно применена для алкилирования аллилизонитрила аллилбромидом по схеме [193]:



## 2. Арилирование, алкилирование и ацилирование по Сладкову — Кастро

Арилирование медьацетиленовых соединений арилгалогенидами представляет собой еще одну важную область применения медьорганических соединений [5, 6, 24, 25, 186, 194—197]:

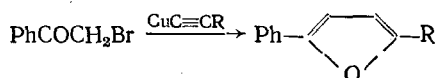


В дальнейшем этот метод был распространен на многие классы органических соединений. Работы в этой области систематизированы и детально рассмотрены Сладковым, Ухиным и Гольдингом [5, 6].

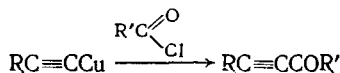
Ацетилениды меди гладко алкенилируются соединениями, содержащими аллильный атом галогена [198—200].



Работы ряда авторов показывают, что винилгалогениды также способны реагировать с ацетиленидами меди [189, 200, 201]; кроме того, вовлечение в указанную реакцию  $\alpha$ -галогенкетонатов позволило разработать довольно удобный метод синтеза производных фурана по схеме [200]:



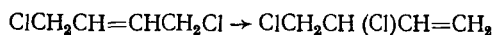
Реакция Сладкова — Кастро была успешно применена для синтеза важных природных молекул, в частности феромонов [202]. Интересна и приведенная ниже реакция ацетиленидов меди с галогенангидридами кислот [199, 203].



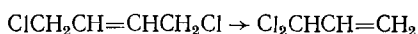
## V. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

### 1. Аллильные галогениды

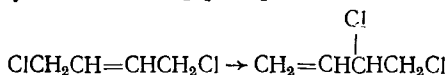
Большое разнообразие каталитических свойств солей одно- и двухвалентной меди открыло возможности применения их в реакциях анионотропных перегруппировок неопределенных систем. Обычно подобные перегруппировки характерны для аллильных и пропаргильных галогенидов. В качестве иллюстрации можно привести изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена в 1,2-дихлор-3-бутен в присутствии галогенидов меди при нагревании [204, 205]:



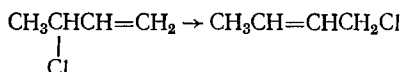
По другим данным [206], 1,4-дихлор-2-бутен под действием меди или закиси меди превращается в 1,1-дихлор-3-бутен.



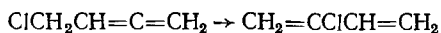
В последние годы большое практическое значение приобрел синтез хлоропрена на основе бутадиена. Этим в основном объясняются попытки ряда авторов выяснить возможность взаимопревращения продуктов хлорирования бутадиена и установить их конфигурацию. Оказалось [207], что в присутствии солей одновалентной меди при 35—90° получается равновесная смесь 1,4-дихлор-2-бутена (*цис*) 5—6%, 1,4-дихлор-2-бутена (*транс*) 70—80% и 1,2-дихлор-3-бутена 15—20%. Далее выяснено, что 1,4-дихлор-2-бутен легко изомеризуется в 1,2-дихлор-3-бутен при кипячении в присутствии  $\text{CuCl}_2$  [208].



Следует особо отметить то, что для аниотропной изомеризации галогенидов аллильного типа в качестве катализатора были применены нафтенаты [209, 210] и ацетилацетонат меди [211]:

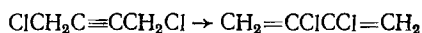


Купрокатализ имеет место также при превращении 4-хлор-1,2-бутадиена в хлоропрен [212]:

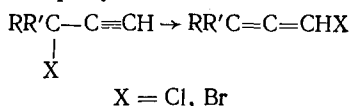


## 2. Пропаргильные галогениды

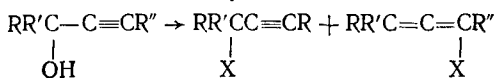
Большой интерес представляет превращение дихлорбутина в диеновый дигалогенид в присутствии хлористой меди и хлоргидрата этиламина в диметилформамиде [213]



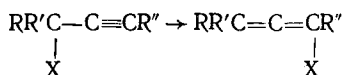
Известно, что пропаргинальные галогениды под действием солей одновалентной меди изомеризуются в галогеналлены [214, 215]:



При использовании солей меди в реакциях замещения гидроксила на галоген в среде галогеноводородных кислот обнаружено, что наряду с ацетиленовыми галогенидами получаются и галогеналлены [216, 217].



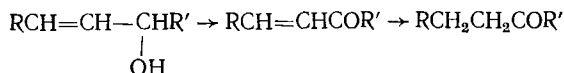
Многостороннее изучение этой реакции показало, что алленовые соединения являются продуктами изомеризации ацетиленовых галогенидов, катализируемой солями меди [216, 217].



Исследования в этой области обобщены в обзорных статьях Варта-  
няна, Баданяна [216], Вотица [217] и др. [218—220], в которых деталь-  
но рассмотрены и систематизированы имеющиеся в литературе обшир-  
ные материалы в этой области.

### 3. Перегруппировки других систем

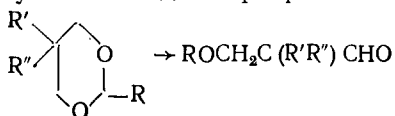
Установлено, что катализаторы на основе меди можно успешно при-  
менять для перегруппировки  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных спиртов в альдегиды и  
кетоны [221, 222]. Здесь важно то, что последние образуются посредст-  
вом гидрирования промежуточно образующихся  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кар-  
бинольных соединений:



Более подробные данные об анионотропных превращениях алкенов и  
алкинов можно найти в сборнике [223] и обзорной статье [218].

В ряде случаев медные комплексы применялись для осуществления  
прототропных изомеризаций [224, 225], *цис-транс*-превращений [225];  
перегруппировки Вольфа [227], синтеза полициклических молекул  
[228], диспропорционирования замещенных бензолов [229] и для дру-  
гих целей [230].

Наконец, следует отметить перегруппировку *m*-диоксанов в  $\beta$ -алко-  
ксиальдегиды в присутствии медно-серебряных катализаторов [231]



## VI. РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ

### 1. Окислительная димеризация

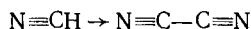
а) *Ацетиленов по Глязеру и Кадью — Ходкевичу*. В химической ли-  
тературе известны реакции окислительного сочетания различных аце-  
тиленов в присутствии солей одновалентной меди. Здесь в первую оче-  
редь следует отметить реакцию Глязера [232] и ее модификацию по  
Эглинтону [238], а также метод Кадью — Ходкевича [234, 235], позво-  
ляющий получить несимметрично-замещенные диацетилены.

Недавно работы в этой области были обобщены Эглинтоном и Мак-  
Греем [236, 237] и другими авторами [238, 239]. В этих обзорах под-  
робно рассматриваются области приложения указанных реакций, влия-  
ние различных факторов на выход и направление процесса, а также об-  
суждаются пути их протекания.

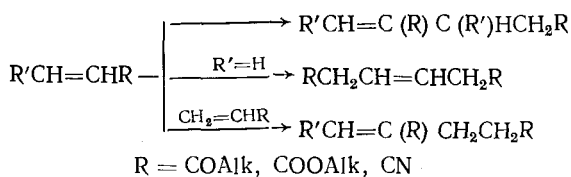
б) *Димеризация других С—Н-кислот*. Найдено [240], что фенилза-  
мещенные ацетонитрилы в присутствии солей одновалентной меди и пи-  
ридина, под действием кислорода воздуха или различных перекисных  
соединений превращаются в производные адипинонитрила [240]. Ана-  
логичным образом ведут себя кетонитрилы [241, 242]. Работы по окис-  
лительному сочетанию других С—Н-кислот (аренов, арилгалогенидов,  
тиофена и его производных и т. д.) через медьорганические соединения  
с образованием углерод-углеродной связи получили широкое развитие  
и явились предметом специального обсуждения [13, 14].

Каталитическая способность солей меди успешно использована ря-  
дом исследователей для окислительной полимеризации ароматических  
углеводородов [243—246]. Как показал Накамура Сидзуо, соли меди

можно применять для окислительной дегидродимеризации цианистого водорода [247].



Примечательно, что закись и окись меди, а также различные соли последней катализируют димеризацию — присоединение  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных карбонильных соединений; нитрилов, сложных эфиров и кетон [248—252].



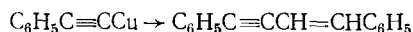
Приведенное выше превращение авторы [248—252] рассматривают как специальный тип присоединения по Михаэлю. Хорошим примером дегидроконденсации является и димеризация акрилонитрила в присутствии двухвалентного иона меди, приводящего к нитрилу гексендикарбоновой кислоты [253].



в) *Димеризация металлоорганических соединений.* Особо результативными являлись купрокаталитические реакции димеризации реагентов Гриньяра с алкилгалогенидами, которые дали возможность не только повысить скорость сочетания алкильных остатков указанного класса соединений, но и успешно применить метод для разных синтезов. Работы в этой области обобщены в обзорной статье Томура и Кочи [254]. Аналогичные вопросы частично были освещены в обзорах Шлоссера [255], Познера [11, 12], а также Нормана [8], авторы которых рассматривают вопросы образования С—С-связи с помощью органометаллических реагентов. Другим важным методом синтеза различных углеводородов является реакция сочетания алкил-, алкенил- и алкиниллитий, -магний, -цинк и -алюминий и других металлоорганических соединений в присутствии солей меди [11—14, 17, 254—257].

## 2. Димеризация ацетиленов по Штраусу и Ньюленду

Штраус показал, что медное производное фенилацетилена при нагревании с уксусной кислотой димеризуется в 1,4-дифенил-3-бутен-1-ин [258].



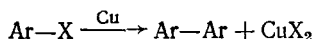
Впоследствии другие авторы распространили указанную реакцию на различные терминальные ацетилены [259—261]. Однако самым существенным в этих исследованиях являлось установление того обстоятельства, что кислая среда способствует димеризации ацетиленов, благодаря чему купрокаталитические методы были успешно применены для димеризации ацетилена и его монозамещенных гомологов в винилацетилен и его производные [2, 3, 4, 80, 81, 262].



Процесс обычно проводят в солянокислом растворе хлористой меди и до настоящего времени широко используют в производстве хлоропрена из ацетилена [80, 81, 263].

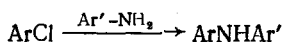
### 3. Восстановительные дегалодимеризации

а) *Дегалодимеризация арилгалогенидов по Ульману*. Уже несколько десятилетий для синтеза разнообразных ароматических систем широко используется реакция Ульмана [264, 265], которая заключается во взаимодействии арилгалогенидов с порошкообразной медью при высокой температуре.



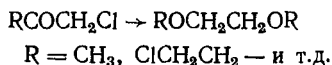
Имеющийся в литературе материал по этой реакции неоднократно освещен в обзорных статьях [264, 265], в которых четко определялись современные границы приложения реакции, условия ее проведения, влияние различных заместителей и растворителя, а также вопрос о применении ряда соединений меди (закиси и солей одно- и двухвалентной меди) в качестве добавок или самостоятельных катализаторов; детально рассмотрена кинетика реакции и предложены вероятные схемы ее протекания.

Уместно отметить, что металлическая медь или соли меди в различной степени окисления успешно используются и при так называемой конденсации Ульмана, т. е. при взаимодействии арилгалогенидов с анилинами [265]:

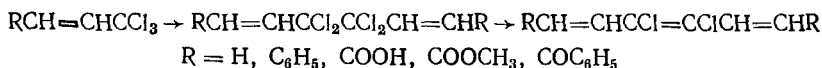


Изучая влияние добавок различных солей одновалентной и двухвалентной меди на конденсацию Ульмана, некоторые авторы [266, 267] пришли к выводу, что для этой реакции каталитически активной формой являются ионы одновалентной меди и что при применении двухвалентной меди необходимо использовать также восстанавливающий агент [268].

б) *Дегалодимеризация  $\alpha$ -галогенэфиров, аллил-, пропаргил- и бензилгалогенидов*. В последнее время возрос интерес к так называемым реакциям дегалодимеризации галогенорганических соединений, которые протекают в присутствии ноль- или одновалентной меди. Одно из первых сообщений в этой области — работа [269], в которой показано, что различные  $\alpha$ -хлорэфиры при кипячении с металлической медью превращаются с хорошими выходами в производные этиленгликоля



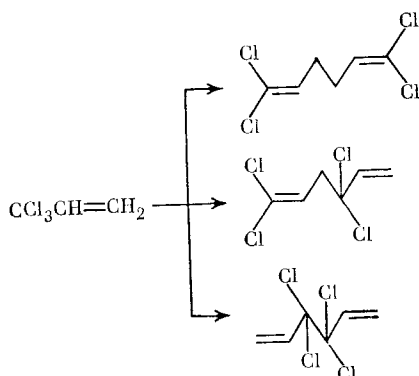
Намного позже появились данные о дегалодимеризации галогенидов аллильного типа. Так, Ягупольский и сотр. [270] показали, что трихлорметилалкены в пиридине с медью образуют хлорзамещенные бис-аллилы и триены по схеме:



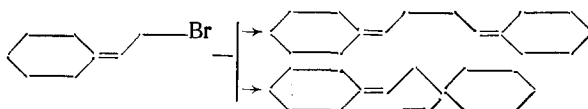
Установлено, что выход триенов сильно увеличивается при проведении реакции в ацетонитриле.

В более поздней работе сообщалось, что в присутствии медного порошка в пиридине трихлорметилэтилен дегалодимеризуется в смесь всех ожидаемых гексадиенов [271].

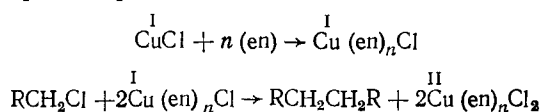
Интересно, что медьорганические комплексы, полученные из алкиллития и иодида меди в присутствии диалкиламинов, являются хорошими



катализаторами дегалодимеризации галогенидов аллильного типа [272]

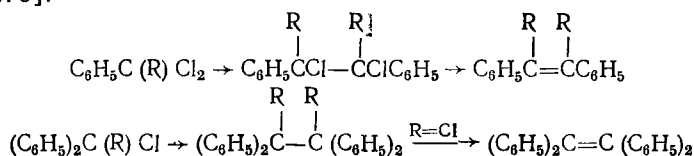


Как показывают приведенные данные, реакция дегалодимеризации специфична лишь для соединений, содержащих подвижный атом галогена. Хорошей иллюстрацией этого положения служит работа японских авторов, посвященная дегалодимеризации аллил- и бензилгалогенидов [273, 274]. Обнаружено, что и хлористый аллил, и бензил в присутствии одновалентного катиона меди в этилендиаминах, диэтилететраамине, триэтилететраамине, ацетилацетоне и ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоте) дают димеры с хорошими выходами:



Замена перечисленных растворителей на этаноламин, пиридин, дипиридил, фенантролин или трифенилфосфин приводит к подавлению реакции.

В присутствии указанных катализаторов  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{en})_n\text{Cl}$  подобным же образом ведут себя и производные бензилхлорида — трихлорметилбензил, дихлордифенилметан и хлордифенилметан, лишь с той разницей, что полученные хлорзамещенные этаны далее превращаются в стильбены [275, 276].

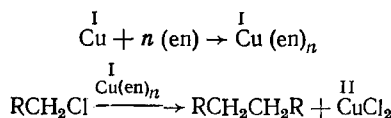


Отметим, что эта реакция катализируется также солями двухвалентного железа.

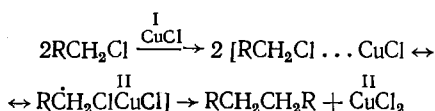
Имеющиеся в литературе данные показывают, что дегалогенирование галогеналканов, в присутствии как солей меди [276], так и нольвалентной меди [278—284], сопровождается частичной дегалодимеризацией с образованием производных галогеналкенов.

Из всех существующих представлений относительно химизма реакции дегалодимеризации аллильных систем [271, 274], на наш взгляд,

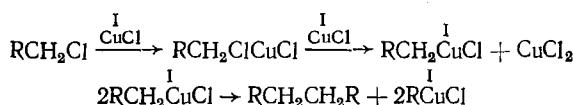
наиболее правдоподобным является мнение Хасимодо и сотр. [274], согласно которому все эти реакции можно интерпретировать как окислительно-восстановительные процессы, протекающие по схемам:



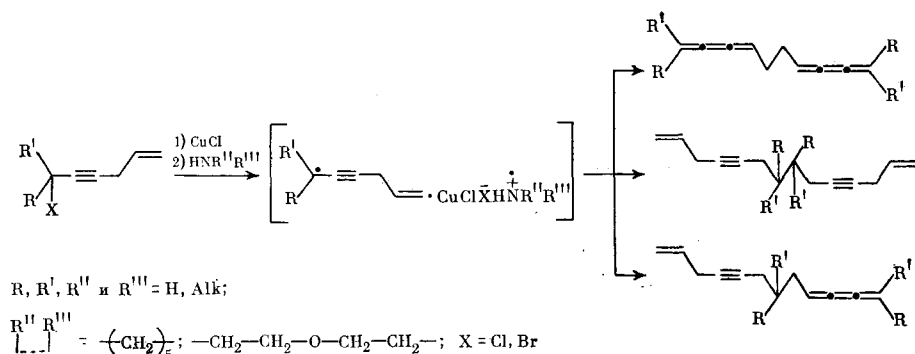
или



или



Недавно Баданян и сотр. показали, что винилпропаргильные галогениды в присутствии солей одновалентной меди и аминов (первичных или вторичных) посредством дегалодимеризации превращаются в смесь непредельных углеводородов [285—295]. Авторы представляют процесс протекающим по схеме:



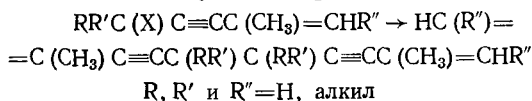
Выяснено, что каталитический способностью обладают комплексы солей меди с аминами, содержащими водород при азоте, причем выход продуктов сильно зависит от ионизационного потенциала аминов [288, 293, 295].

Изучение влияния заместителей в различных положениях системы выявило закономерности. Так, найдено, что увеличение объема алкильных групп у связанного с галогеном углерода в винилпропаргильных галогенидах приводит не только к уменьшению общего выхода углеводородов, но и к повышению доли аномальных продуктов дегалодимеризации — непредельных углеводородов с кумулированными кратными связями [286, 288, 295].

Интересная картина наблюдается при вовлечении в реакцию замещенных по двойной связи винилпропаргильных галогенидов. Так, в случае вицинального замещения (по двойной связи) галогенидов выход продуктов аномальной дегалодимеризации повышается; в противоположность этому геминально- или тризамещенные непредельные галогениды

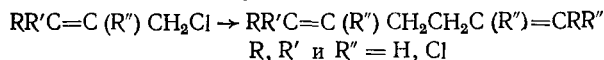


образуют лишь диендииновые углеводороды [290, 291].



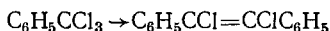
Различное поведение изученных систем хорошо объясняется в рамках электронных эффектов заместителей и создаваемых ими пространственных препятствий. При изучении влияния среды, а также различных добавок на эту реакцию авторы работ [293, 295] пришли к заключению, что реакция протекает через образование радикальных интермедиатов. Здесь важно и то, что при введении в реакционную среду восстановителя — солянокислого гидроксилamina — реакция становится каталитической [295].

Следует отметить, что в условиях дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов аллильные хлориды, содержащие электроноакцепторные заместители, также вступают в указанную реакцию [292].

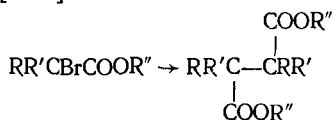


В литературе имеются данные относительно восстановительной димеризации эфиров ацетиленовых карбинолов [296], алленовых галогенидов [297] и других систем [298], катализируемой медью или ее солями.

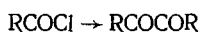
Сообщается о том, что в присутствии металлической меди трихлорметилбензол дегалодимеризуется в дихлорстильбен [299].



С практической точки зрения представляет интерес дегалодимеризация  $\alpha$ -галогенкислот [300]



а также хлорангидридов кислот [301].



Наконец, следует отметить, что аминные комплексы солей одновалентной меди катализируют реакцию внутримолекулярной циклизации пропаргильных эфиров [302].

\* \* \*

Из изложенного выше очевидно, что за последние годы достигнуты определенные успехи в области купрокаталитических реакций, на основе которых разработаны методы синтеза многих типов органических соединений. Эти процессы несомненно и сейчас представляют огромный интерес, о чем свидетельствует бурное развитие в настоящее время гомогенного купрокатализа на основе изонитрильных комплексов меди и его солей. Указанные катализаторы широко используются для синтеза производных циклопропана, циклобутана, циклопентана, оксазолина, оксазина, имидазолина, тиазола, пирролина и т. д. Более ранние данные в этой области обобщены в обзорной статье [303]. Синтетические исследования в этом направлении продолжаются [304—312]. Примечательно, что комплексы меди указанного типа катализируют реакцию внедрения изонитрилов в связи гетероатомом — водород в аминах [311, 313, 314],

спиртах [308, 315, 316], тиолах [317, 318], фосфинах [319], и силанах [330], а также этерификацию алкановых, галогеналкановых и галогенареновых кислот и их ангидридов [321—323]. Изонитрильные комплексы меди применяются при связывании двуокиси углерода [324—329], осуществлении прототропной [314] и *цис*—*транс*-изомеризаций [323, 330]. Весьма важно и то, что они катализируют реакции Михаэля, Тищенко, Меервейна—Понндорфа и аналогичные им превращения [251, 330—338], димеризацию  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных нитрилов, карбонильных соединений [248, 249, 330—332, 339] и полимеризацию алкенов и их производных [340—343]. Перспективность дальнейшего развития купрокаталитических реакций как в теоретическом, так и в практическом аспектах не вызывает сомнения; более глубокое проникновение в их сущность и управление ими является делом ближайшего будущего.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьева Л. П. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 95.
2. Miyashita A., Yamamoto A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1102.
3. Темкин О. Н., Флид Р. А. Каталитическое превращение ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М.: Наука, 1968, с. 69.
4. Bacon R. G. R., Hill H. O. Quart. Rev., 1965, v. 19, p. 95.
5. Сладков А. М., Ухин Л. Ю. Успехи химии, 1968, т. 37, с. 1747.
6. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. Там же, 1979, т. 48, с. 1625.
7. Гошаев М., Отрощенко О. С., Садыков А. С. Там же, 1972, т. 41, с. 9128.
8. Normant J. F. Synthesis, 1972, p. 63; Успехи химии, 1973, т. 42, с. 645.
9. Normant J. F. J. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 709.
10. Несмеянов А. Н., Кочетков К. А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1974, с. 11.
11. Posner G. H. Org. Reactions., 1972, v. 19, p. 1.
12. Posner G. H. Ibid., 1975, v. 22, p. 253.
13. Kauffman T. Angew. Chem., Int. Ed., 1974, B. 13, S. 291.
14. Kauffman T. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 321.
15. Gowan J. E., Wheeler T. S. Name Index of Organic Reactions. Great Britain: Longmans, 1960, p. 5, p. 100.
16. Jaquemin M. G. Bull. soc. chim. France, 1885, v. 43, p. 556.
17. Jukes A. E. Adv. Organometal. Chem., 1974, v. 12, p. 215.
18. Straus F. Annalen, 1905, B. 342, S. 201.
19. Whitesides G. M., Casey Ch. P. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4541.
20. Whitesides G. M., Casey Ch. P., Kriger J. K. Ibid., 1971, v. 93, p. 1379.
21. Kauffman T., Sahm W. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 101.
22. Kauffman T., Sahm W. Angew. Chem., Int. Ed., 1967, B. 6, S. 85.
23. Whitesides G. M., SanFillipo J., Casey Ch. P., Panek E. J. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5302.
24. Castro C. F., Gaughan E. J., Owsley D. C. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 4071.
25. Nilsson M. Tetrahedron Letters, 1966, p. 679.
26. Corey E. J., Posner G. H. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3911.
27. House H. O., Respass W. H., Whitesides G. M. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3128.
28. Corey E. J., Katzenellenbogen J. A. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 1851.
29. Яновская Л. А. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 965.
30. Cotton F. A. Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 551.
31. Parshel G. W., Mrowca J. J. Adv. Organometal. Chem., 1968, v. 7, p. 157.
32. Beverwijk C. D. M., Van der Kerk G. J. M. Organometal. Chem. Rev., 1970, v. A5, p. 215.
33. Терни Т. Механизмы реакций окисления — восстановления. М.: Мир, 1968, с. 127.
34. House H. O. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 59.
35. Miniski F. Ibid., 1975, v. 8, p. 165.
36. Kochi J. K. Ibid., 1974, v. 7, p. 351.
37. Neuland J. A., Fooley W. Z. Proc. Ind. Acad. Sci., 1929, v. 38, p. 196; C. A., 1931, v. 25, p. 2683.
38. Клебанский А. Л., Волькенштейн А. С., Орлова А. П. Ж. общ. химии, 1935, т. 5, с. 1254.
39. Shimo K. J. Chem. Soc. Japan, 1942, v. 63, p. 315; C. A., 1947, v. 41, 3038.
40. Adler E. Шведск. пат. 123613 (1948); C. A., 1949, v. 43, 6218.
41. Пат. США 2809221 (1957); РЖХим., 1960, 53736.

42. Пат. ФРГ 968921 (1958); РЖХим., 1959, 57991.
43. Пат. ФРГ 1011414 (1957); РЖХим., 1958, 68311.
44. Пат. ФРГ 1094102 (1958); РЖХим., 1960, 53736.
45. Пат. ФРГ 1094734 (1960); С. А., 1961, v. 55, 25754.
46. Пат. ФРГ 1097977 (1961); РЖХим., 1963, 14Н19.
47. Англ. пат. 736375 (1955); С. А., 1956, v. 50, 8705.
48. Англ. пат. 787904 (1957); С. А., 1958, v. 52, 10141.
49. Франц. пат. 1383381 (1964); С. А., 1965, v. 62, 9008.
50. Olson R. Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, p. 585.
51. Шведск. пат. 6510390 (1966); С. А., 1966, v. 65, 3744.
52. Пат. США 6611776 (1967); С. А., 1967, v. 67, 63726.
53. Калайджян А. Е., Кургиян К. А., Чухаджян Г. А. Авт. свид. СССР 374290 (1971); Бюл. изобр., 1975, № 15, с. 47.
54. Кургиян К. А., Карапетян Р. Г., Чухаджян Г. А. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 661.
35. Мкрян Г. М., Папазян Н. А., Чухаджян Г. А. Там же, 1966, т. 19, с. 192.
56. Кургиян К. А., Карапетян Р. Г., Чухаджян Г. А. Там же, 1972, т. 25, с. 270.
57. Castro G. E., Gaughan E. J., Owsley D. C. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 587.
58. Kleinnetand V. H., Fürst H. J. Prakt. Chem., 1967, B. 36, S. 252.
59. Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Восканян Э. С., Папазян Н. А. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 309.
60. Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Арушанян Л. К., Папазян Н. А. Там же, 1972, т. 25, с. 129.
61. Карапетян Р. Г. Дис. на соискание ученой ст. канд. хим. наук. Ереван: Ереванский гос. ун-т, 1977.
62. Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Папсзян Н. А. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 748.
63. Рафаэлян Д. Г., Папазян Н. А., Адамян А. П., Мкрян Г. М. Там же, 1975, т. 28, с. 585.
64. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Праздникова З. Ф., Родникова И. В. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1569.
65. Темкин О. Н., Флид Р. М. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, с. 98.
66. Брайловский С. М., Байко Е. А., Темкин О. Н., Костюшин А. С., Флид Р. М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 513.
67. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Праздникова З. Ф. Ж. орг. хим., 1971, т. 7, с. 2048.
68. Брук Л. Г., Брайловский С. М., Темкин О. Н., Флид Р. М. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 516.
69. Брайловский С. М., Брук М. Г., Костюшин А. С., Темкин О. Н., Флид Р. М. Там же, 1973, т. 14, с. 1222.
70. Кургиян К. А. Арм. хим. ж., 1968, т. 21, с. 128.
71. Яп. пат. 6804850 (1967); С. А., 1969, v. 69, 105868.
72. Kipugi T., Tominago H., Nischimira T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, v. 73 (1), p. 170; С. А., 1970, v. 72, 131938.
73. Альтшулер С. В., Флид Р. М., Энглин А. А. Нефтехимия, 1971, т. 10, с. 259.
74. Argenbright R. P. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 1205.
75. Пат. США 3406215 (1969); РЖХим., 1969, 24Н32.
76. Baird W. C., Surridge J. H. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2090.
77. Baird W. C., Surridge J. H., Buza M. Ibid., 1971, v. 36, p. 2088.
78. Baird W. C., Surridge J. H., Buza M. Ibid., 1971, v. 36, p. 3324.
79. Uemura S., Tabata A., Kimura Y., Tchikawa K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1973.
80. Ньюленд Ю., Фогт Р. Химия ацетиленов. М.: ИЛ, 1947, с. 157.
81. Вартамян С. А. Химия винилацетилена и его производных. Ереван: Изд. АН Арм. ССР, 1966, с. 86.
82. Петров А. А. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1049.
83. Агабабян Р. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: Ереванский гос. ун-т, 1975.
84. Пат. США 2322696 (1944); С. А., 1944, v. 38, 118.
85. Asscher M., Vofsi D. Chem. Ind., 1962, p. 209.
86. Asscher M., Vofsi D. J. Chem. Soc., 1963, p. 1887.
87. Asscher M., Vofsi D. Ibid., 1963, p. 3921.
88. Asscher M., Vofsi D. Ibid., 1964, p. 4962.
89. Asscher M. Chem. Ind., 1964, p. 32.
90. Murai S., Tsutsumi S. J. Org. Chem., 1965, v. 31, p. 3000.
91. Burton D. J., Kehoe L. J. Ibid., 1970, v. 35, p. 1339.
92. Burton D. J., Kehoe L. J. Ibid., 1971, v. 36, p. 2596.
93. Афанасьев И. Б., Самохвалов Г. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 687.
94. Баданян Ш. О., Степанян А. Н., Саркисян К. Л. Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 479.
95. Баданян Ш. О., Степанян А. Н., Геворкян А. А. Там же, 1971, т. 24, с. 498.
96. Баданян Ш. О., Степанян А. Н., Геворкян А. А. Там же, 1972, т. 25, с. 820.

97. Баданян Ш. О., Саркисян К. Л., Геворкян А. А. Там же, 1971, т. 24, с. 589.
98. Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Степанян А. Н. Там же, 1974, т. 27, с. 802.
99. Баданян Ш. О., Степанян А. Н. Там же, 1974, т. 27, с. 288.
100. Бельг. пат. 654544 (1966); С. А., 1966, v. 65, 5404.
101. Франц. пат. 1409516 (1966); С. А., 1966, v. 64, 3364.
102. Truce W. F., Goralski C. T., Christensen L. W., Bavy R. H. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 4217.
103. Truce W. E., Goralski C. T. Ibid., 1970, v. 35, p. 4220.
104. Стадничук М. Д., Крюкова Т. Б., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 839.
105. Танесков М. М., Стадничук М. Д. Там же, 1975, т. 45, с. 843.
106. Крюкова Т. Б., Стадничук М. Д., Петров А. А. Там же, 1973, т. 43, с. 1063.
107. Крюкова Т. Б., Стадничук М. Д., Тимофеева Т. Н. Там же, 1974, т. 44, с. 789.
108. Домбровский А. В. Успехи химии, 1957, т. 26, с. 689.
109. Родестведт Х. С. Органические реакции, 1965, т. 11, с. 199.
110. Матнишян А. А. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Ереван: ИОХ АН Арм. ССР, 1977.
111. Патай С. Химия алкенов. Л.: Химия, 1969, с. 374.
112. Бабаян В. О. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Ереван: Ереванский гос. ун-т, 1971.
113. Ганущак Н. И. Автореф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: Ленинградский технологич. ин-т им. Ленсовета, 1973.
114. Вийе Г. Г. Химия ацетиленовых соединений. М.: Химия, 1973, с. 224.
115. Reppe W. Ann., 1955, B. 596, S. 25.
116. Пат. ФРГ 871005 (1953); С. А., 1956, v. 50, 8713.
117. Брит. пат. 676601 (1952); С. А., 1953, v. 47, 7533.
118. Murahashi S. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1953, v. 56, p. 17; С. А., 1954, v. 48, 7536.
119. Murahashi S. Chem. Eng. Japan, 1952, v. 16, p. 35; С. А., 1952, v. 46, 2858.
120. Suzuki R. Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, v. 23, p. 57, 66.
121. Пат. США 2487006 (1949); С. А., 1950, v. 44, 5380.
122. Paul R., Tchelitcheff S. Bull. soc. chim. France, 1953, p. 417.
123. Пат. ФРГ 890956 (1953); Chem. Zbl., 1954, B. 125, 4720.
124. Heilbron I., Johnes E. R. H. J. Chem. Soc., 1947, p. 1589.
125. Сергеев П. Г., Люболов В. И., Богатырева А. Н. Хим. наука и пром., 1957, т. 2, с. 272.
126. Чухаджян Г. А., Меликян Р. А., Бабаян Ш. А., Вартамян С. А. Изв. АН Арм. ССР, 1961, т. 14, с. 445.
127. Шаповалова А. Н. Ж. прикл. химии, 1963, т. 36, с. 904.
128. Фрейдлина Г. Н., Голубко Л. А. Там же, 1964, т. 37, с. 176.
129. Муренков А. М., Фрейдлина Г. Н., Родченко Н. И. Авт. свид. СССР 191491 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 4, с. 21.
130. Муренков А. М., Фрейдлина Г. Н. Хим. пром., 1968, т. 44, с. 885.
131. Yung-Yao Chen, Yuen-Chen Chin. Hua Hsueh Tung Pao, 1958, № 11, p. 658; С. А., 1962, v. 56, 306.
132. Пат. США 3108140 (1963); РЖХим., 1965, 17Н32.
133. Heilbron I., Jones E. R. H., Sondheimer F. J. Chem. Soc., 1947, p. 1586.
134. Iwata M., Emoto S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2907.
135. Iwata M., Emoto S. Ibid., 1976, v. 49, p. 1369.
136. Розанцев Г. Г., Файнзильберг А. А., Новиков С. С. Успехи химии, 1965, т. 34, с. 177.
137. Chinopers E. Chem. Rev., 1963, v. 63, p. 235.
138. Köbrich C. Angew. Chem., 1972, v. 84, p. 557.
139. Borler R., Vo-Quang. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 3729.
140. Кирмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966, с. 120.
141. Hatch L. F., Estes R. R. J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1730.
142. Hatch L. F., Roberts G. B. Ibid., 1946, v. 68, p. 1196.
143. Hatch L. F., Brown A. N., Bailey H. P. Ibid., 1950, v. 72, p. 3198.
144. Hatch L. F., Morgan L. O., Tveedie V. L. Ibid., 1952, v. 74, p. 1826.
145. Трегер Ю. А., Флид Р. М., Воронцова Н. А. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 449.
146. Kepper R. E., Andrews L. J. J. Org. Chem. Soc., 1948, v. 13, p. 208.
147. Andrews L. J., Keefer R. M. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3261.
148. Jacques J. Bull. soc. chim. France, 1945, p. 843.
149. Мурадян А. Г., Морлян Н. М., Габриелян С. М., Баданян Ш. О. Ж. орг. хим., 1974, т. 10, с. 1122.
150. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Баданян Ш. О. Арм. хим. ж., 1975, т. 28, с. 633.
151. Мурадян А. Г., Габриелян С. М., Морлян Н. М., Мардоян М. К., Баданян Ш. О. Пром. Армении, 1973, т. 11, с. 21.
152. Hager G. F. Пат. США 2462388 (1949); С. А., 1949, v. 43, 4286.
153. Bassler G. C. Пат. США 2646443 (1953); С. А., 1954, v. 48, 7048.
154. Johnson J. K., Witman G. M. Пат. США 2477617 (1949); С. А., 1950, v. 44, 4023.

155. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Есаян Л. О., Бадянян Ш. О. Арм. хим. ж., 1975, т. 28, с. 75.
156. Пат. ФРГ 801330 (1951); С. А., 1951, v. 45, 3408.
157. Smith J. R. L., Malik Z. A. J. Chem. Soc., 1970B, p. 920.
158. Ворожцов Н. Н., Кобелов В. А. ДАН СССР, 1934, т. 3, с. 108.
159. Пат. США 1994845 (1935); С. А., 1935, v. 29, 2973.
160. Ворожцов Н. Н., Кобелов В. А. Ж. общ. хим., 1934, т. 4, с. 310.
161. Linsner F., Evans R. L. J. Org. Chem., 1945, v. 10, p. 283.
162. Пат. США 2455931 (1948); С. А., 1949, v. 43, 3454.
163. Брит. пат. 839420 (1960); С. А., 1960, v. 54, 24549.
164. Кренцель Б. А., Топчиев А. В., Ильина Д. Е. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 994.
165. Пат. США 3449450 (1969); РЖХим., 1970, 14Н47.
166. Lorenzini A., Walling Ch. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 4008.
167. Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5274.
168. Doifode K. B. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2665.
169. Glazier E. R. Ibid., 1962, v. 27, p. 2937.
170. Sollman P. B., Dodson R. M. Ibid., 1961, v. 26, p. 4180.
171. Samon J. Y., Nishizawa K. Chem. Commun., 1973, p. 83.
172. Kojima Y., Usui K., Kawaguchi S. Bull. Soc. Chem. Japan, 1972, v. 45, p. 3125.
173. Kojima Y., Kawaguchi S. Ibid., 1972, v. 45, p. 1293.
174. Смирнов К. М., Тожилова А. П., Щекотихин А. И. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 777.
175. Koshi R. Synthetic Commun., 1971, v. 1, p. 125.
176. Фишер Л. Б. Успехи химии, 1958, т. 27, с. 589.
177. Чекулаева И. А., Кондратева Л. В. Там же, 1965, т. 34, с. 1583.
178. Белов Б. И., Козлов В. В. Там же, 1963, т. 32, с. 121.
179. Kochi K. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 2942.
180. Брит. пат. 775723 (1957); С. А., 1957, v. 51, 16511.
181. Пат. ФРГ 1048909 (1959); С. А., 1961, v. 55, 2480.
182. Colonge J., Falcotet R. Bull. soc. chim. France, 1957, p. 1166.
183. Colonge J., Falcotet R. Compt. rend., 1956, v. 242, p. 1484.
184. Brandsma L. Preparative Acetylenic Chemistry. N. Y.: Elsevier Publ., 1971, p. 30.
185. Korts P. Ann., 1962, B. 685, S. 6.
186. Сладков А. М., Ухин Л. Ю., Коршак В. В. Изв. АН СССР. ОХН, 1963, т. 111, с. 2213.
187. Colonge J., Varagnet M. A. Bull. soc. chim. France, 1964, p. 561.
188. Киноян Ф. С., Пиренян С. К., Вартамян С. А. Арм. хим. ж., 1971, т. 24, с. 871.
189. Sevin A., Chodkiewicz W., Cadiot P. Tetrahedron Letters, 1965, p. 1953.
190. Sevin A., Chodkiewicz W., Cadiot P. Bull. soc. chim. France, 1974, 913.
191. Baker C. S. L., Landon P. D. J. Chem. Soc., 1965, p. 4659.
192. Stevenes R. V., Reid E. B. Tetrahedron Letters, 1975, v. 48, p. 4193.
193. Saegusa T., Murase I., Ito Y. Curr. Abs. of Chem. and Index Chemistry, 1971, v. 43, 182493.
194. Malte A. M., Castro C. E. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6770.
195. Atkinson R. E., Curtis R. F., Taylor J. A. J. Chem. Soc., 1967, C, p. 578.
196. Castro C. E., Stephens R. D. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2163.
197. Stephens R. D., Castro C. E. Ibid., 1963, 28, p. 3313.
198. Normant J. F., Bourgain M., Rone A. M. Compt. rend., 1970, v. 270 C, p. 354.
199. Castro C. E., Havlin R., Honwad V. K., Malie A., Moje S. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6464.
200. Gump K., Moje S., Castro S. E. Ibid., 1967, v. 89, 6770.
201. Burdon J., Coe P. L., Morsh C. R., Tatlow J. C. Chem. Commun., 1967, p. 1259.
202. Van Kolen G., Richard W. M., Hoedt T., Noltes J. G. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2705.
203. Bourgain M., Normant J. F. Bull. soc. chim. France, 1973, p. 2137.
204. Otto J. A. Пат. США, 2422252 (1947); С. А., 1947, v. 41, 6273.
205. Англ. пат. 569719 (1945); С. А., 1947, v. 41, 6273.
206. Herne G. W., France D. C. Пат. США 2446475 (1948). С. А., 1949, v. 43, 663.
207. Пат. США 2911450 (1959); РЖХим., 1961, 6Л42.
208. Франц. пат. 1326286 (1963); С. А., 1963, v. 59, 11246.
209. Англ. пат. 1300430 (1972); РЖХим., 1973, 15Н17.
210. Англ. пат. 1306548 (1973); РЖХим., 1973, 17Н24.
211. Strohmeier W. Z. Naturforsch., 1974, B. 29, S. 282; РЖХим., 1974, 22Б1079.
212. Chang P. Хуасюэ Сюбао. Acta Chim. Sinica, 1960, v. 26, p. 117; РЖХим., 1961, 8Б471.
213. Пат. США, 3061653 (1962); С. А., 1963, v. 58, 5514.
214. Фаворская Т. А. Ж. общ. химии, 1939, т. 9, с. 1237.
215. Пудовик А. Н. Там же, 1951, т. 21, с. 1811.
216. Вартамян С. А., Бадянян Ш. О. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1563.

217. Wotiz J. H. Propargylic Rearrangements. In: *Viehe H. G. Chemistry of Acetylenes*. N. Y.: Marcel Dekker, 1969, p. 365.
218. Taylor D. R. Chem. Rev., 1967, v. 67, p. 317.
219. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 553.
220. Кучеров В. Ф., Мавров М. В., Держинский А. Р. Природные полиацетиленовые соединения. М.: Наука, 1972, с. 40.
221. Коган М. Ю., Флид Р. М., Простаков Н. С. Тр. ин-та тонкой хим. технологии. М., 1955, с. 45.
222. Eadon G., Younus Sh. M. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2288.
223. Несмеянов А. Н., Кочетков К. А. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения. М.: Наука, 1973.
224. Брит. пат. 653347 (1961); С. А., 1952, в. 46, 1583.
225. Богдан Н. В., Гунько Т. Г., Зайченко Л. А. Вестн. Харьковск. политехн. ин-та, 1974, т. 98, с. 21.
226. Tamamushi B. Bull. Chem. Soc. Japan, 1942, v. 17, p. 417; С. А., 1947, v. 41, 4455.
227. Yater P., Fugger J. Chem. Ind., 1957, p. 1511; С. А., 1958, v. 52, 6259.
228. Gassman P. G., Williams F. S. Tetrahedron Letters, 1971, p. 1409.
229. Такэука И., Масаки С. Яп. пат. 48412 (1974); РЖХим., 1975, 20Н102.
230. Miller J. D., Morton D. S. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1975, v. 11, p. 1; РЖХим., 1975, 9Б1105.
231. Rondesvedt Ch. S., Mantell G. J. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 82, p. 6419.
232. Glaser C. Ber., 1869, B. 2, S. 422.
233. Eglinton G., Galbraith A. R. Chem. Ind., 1956, p. 737.
234. Chodkiewicz W. Ann. chim., 1957, S. 819.
235. Chodkiewicz W., Alhowalin J. S., Cadot P., Wilemort A. Compt. rend., 1957, v. 245, p. 322.
236. Eglinton F., McCrae W. Adv. Org. Chem., 1963, v. 4, p. 225.
237. Эглинтон Ф., Мак-Грей В. Успехи органической химии. М.: Мир, 1966, т. 4, с. 239.
238. Bohlmann F., Schonowsky H., Inhoffen E., Grau G. Ber., 1964, B. 97, S. 794.
239. Котляревский И. Л., Шварцберг М. С., Фишер Л. Б. Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск: Наука, 1967, с. 173.
240. Kharach M. S., Sosnovsky G. Tetrahedron, 1958, v. 97, p. 105.
241. Jongh H. A. P., Jonge C. R. H. I., Mijs W. J. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 3160.
242. Jongh H. A. P., Jonge C. R. H. I., Mijs W. J. Ibid., 1972, v. 37, p. 1960.
243. Kovacic P., Ryriakis A. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 454.
244. Kovacic P., Ryriakis A. Tetrahedron Letters, 1962, p. 467; С. А., 1962, v. 57, 13966.
245. Tsuchida E., Kaneko M., Hirokyi N. Makromol. Chem., 1972, v. 151, p. 221.
246. Tsuchida E., Hirokyi N., Nishiyama T. J. Polym. Sci., 1974, № 47, p. 35; РЖХим., 1975, 13С158.
247. Sugzyo H. Яп. пат. 17289 (1968); РЖХим., 1969, 13Л68.
248. Saegusa T., Ito Y., Tomita Sh., Konoshita H. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 670.
249. Saegusa T., Ito Y., Kinoshita H., Tomita Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 877.
250. Пат. США 3641106 (1972); РЖХим., 1972, 23Н69.
251. Saegusa T., Ito Y., Kinoshita H., Tomita Sh. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 496.
252. Яп. пат. 40448 (1974); РЖХим., 1975, 16Н89.
253. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. М.: Мир, 1973, т. 1, с. 135.
254. Tamura M., Kochi J. K. J. Organometall. Chem., 1972, v. 42, p. 205.
255. Schlosser M. Angew. Chem., Int. Ed., 1974, v. 13, p. 701.
256. Такэо С., Тэцуо И., Иосихико И. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1969, v. 72, p. 1627.
257. Zweifel G., Miller R. L. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 6678.
258. Straus F. Ann., 1905, B. 342, S. 190.
259. Akhtar M., Weedon B. C. L. Proc. Chem. Soc., 1958, p. 303.
260. Akhtar M., Richard T. A., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., 1959, p. 933.
261. Sattaböl L. Acta Chem. Scand., 1959, v. 13, p. 198.
262. Кургиян К. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: Ереванский гос. ун-т, 1969.
263. Петров А. А. Успехи химии, 1944, т. 13, с. 203.
264. Franta P. E. Chem. Rev., 1946, v. 38, p. 139.
265. Franta P. E. Ibid., 1964, v. 64, p. 613.
266. Литвак В. В., Шейн С. М. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 903.
267. Мицухико Х. J. Fac. Eng. Univ., 1970, v. 8, p. 58; РЖХим., 1973, 22Б915.
268. Tuong T. D., Mitsuhiro H. Chem. Letters, 1973, № 4, p. 363; РЖХим., 1978, 20Б764.
269. Teramura K., Oda R. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 1951, v. 54, p. 605.
270. Ягупольский Л. М., Чайка Е. А. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 1744.
271. Dolbier W. R., Hopman G. A. Chem. Commun., 1971, p. 150.

272. Kitagawa Y., Oshima K., Yamamoto H., Nozaki H. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 1859.  
273. Kawaki T., Hashimoto H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, v. 45, 3130.  
274. Wada K., Hashimoto H. *Ibid.*, 1968, v. 41, p. 3001.  
275. Onuma K., Yamashita J., Hashimoto H. *Ibid.*, 1970, v. 43, p. 837.  
276. Onuma K., Hashimoto H. *Ibid.*, 1972, v. 45, p. 2583.  
277. Nahart U. Ber., 1882, B. 15, S. 898.  
278. Onufrończak A. *Ibid.*, 1884, B. 17, S. 833.  
279. Gill A. H. *Ibid.*, 1893, B. 26, S. 649.  
280. Kenner J., Witham E. J. *Chem. Soc.*, 1910, p. 1960.  
281. Karrer P., Wanli W., Biderman E. *Helv. Chim. Acta*, 1928, v. 11, p. 233.  
282. Prins H. J. *Rec. trav. chim.*, 1949, v. 68, p. 419.  
283. Johnson L. V., Smith F., Stacey M., Tellow T. C. *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4710.  
284. Krespan C. G., Harder R. T., Drysdale T. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, p. 3424.  
285. Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. *Арм. хим. ж.*, 1973, т. 26, с. 159.  
286. Баданян Ш. О., Восканян М. Г., Чобанян Ж. А. Там же, 1974, т. 27, с. 852.  
287. Чобанян Ж. А., Восканян М. Г., Баданян Ш. О. *Авт. свид. СССР 422725 (1973)*; *Бюл. изобр.*, 1974, № 13, с. 91.  
288. Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. *Арм. хим. ж.*, 1974, т. 27, с. 939.  
289. Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. *Авт. свид. СССР 413133 (1973)*; *Бюл. изобр.*, 1974, № 4, с. 62.  
290. Баданян Ш. О., Чобанян Ж. А., Худоян Г. Г., Восканян М. Г. *Арм. хим. ж.*, 1975, т. 28, с. 467.  
291. Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Налбандян А. А., Баданян Ш. О. Там же, 1976, т. 29, с. 156.  
292. Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Налбандян А. А., Баданян Ш. О. Там же, 1976, т. 29, с. 430.  
293. Чобанян Ж. А., Восканян М. Г., Асланян К. Н., Баданян Ш. О. Там же, 1976, т. 29, с. 161.  
294. Tchobanian J. A. *Conference Papers Index*, 1978, v. 6, № 3.  
295. Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. *Арм. хим. ж.*, 1979, т. 32, с. 209.  
296. Scott L. T., De Cicco C. I. *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2663.  
297. Toda F., Takchira I. *Chem. Commun.*, 1975, p. 174.  
298. Соколовская С. В., Молдованова Л. К. *Химия гетероцикл. соед.*, 1976, p. 998.  
299. Бюлер К., Пирсон Д. *Органический синтез*. М.: Мир, 1973, т. 1, с. 180.  
300. Touquey C., Jacques I. *Synthesis*, 1971, p. 306.  
301. Michel M. M., Boussu, Dobois J.-E., Normant H. M. *Compt. rend.*, 1971, v. 273C, p. 1270.  
302. Акопян Л. А., Гезалян Дж. И., Мацоян С. Г. *Арм. хим. ж.*, 1975, т. 28, с. 72.  
303. Saegusa T., Ito Y. *Synthesis*, 1975, v. 5, p. 291.  
304. Tsuda T., Ohoi F., Ito Y., Saegusa T. *Chem. Commun.*, 1975, p. 327.  
305. Ito Y., Indubushi Y., Saegusa T. *Heterocycles*, 1975, v. 3, p. 70.  
306. Ito Y., Sugaya T., Kobayashi K., Saegusa T. *Ibid.*, 1976, v. 4, p. 1865.  
307. Ito Y., Inubushi Y., Sugaya T., Kobayashi K., Saegusa T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 1186.  
308. Ito Y., Kobayashi K., Saegusa T. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2087.  
309. Ito Y., Kobayashi K., Saegusa T. *Heterocycles*, 1978, v. 9, p. 85.  
310. Ito Y., Kobayashi K., Saegusa T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 3532.  
311. Ito Y., Kobayashi K., Saegusa T. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 1039.  
312. Ito Y., Kobayashi K., Saegusa T. *Heterocycles*, 1979, v. 12, p. 147.  
313. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh., Hirota K., Yoshioka H. *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6121; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, v. 42, p. 3310.  
314. Saegusa T., Murase I., Ito Y. *Tetrahedron*, 1971, v. 27, p. 3795.  
315. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh., Hirota K. *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 521.  
316. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh., Takeda N., Hirota K. *Ibid.*, 1967, p. 1273; *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 47, p. 1217.  
317. Saegusa T., Kobayashi Sh., Ito Y., Hirota K., Okumura Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, v. 41, p. 1638.  
318. Saegusa T., Kobayashi Sh., Ito Y. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2118.  
319. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 935.  
320. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh., Horita K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 2240.  
321. Saegusa T., Murase I. *Syn. Commun.*, 1972, v. 2, p. 1.  
322. Saegusa T., Murase I., Ito Y. *J. Org. Chem.*, 1973, v. 38, p. 1753.  
323. Ito Y., Konoike T., Fujii S., Setsuine T., Saegusa T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, v. 48, p. 115.  
324. Sulzbacher M. *Manuf. Chem. and Aerosol. News*, 1973, v. 44, p. 63; *РЖХим.*, 1974, 9Ж74.  
325. Tsuda T., Ueda K., Saegusa T. *Chem. Commun.*, 1974, p. 380.  
326. Ito Y., Inubushi Y., Matsumura Sh., Saegusa T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, v. 49, p. 573.

327. Tsuda T., Sanada S., Saegusa T. J. Organometall. Chem., 1976, v. 116, p. 10.
328. Tsuda T., Washita H., Saegusa T. Chem. Communs, 1977, p. 468.
329. Tsuda T., Washita H., Watanobe K., Miwa M., Saegusa T. Ibid., 1978, p. 815.
330. Ito Y., Konoike T., Saegusa T. Tetrahedron Letters, 1974, p. 1287.
331. Saegusa T., Ito Y., Yonezawa K., Inubushi Y., Tomita Sh. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4049.
332. Saegusa T., Ito Y., Tomita Sh. Ibid., 1971, v. 93, p. 5656.
333. Saegusa T., Murase I., Ito Y. Ibid., 1972, v. 45, p. 830.
334. Saegusa T., Murase I., Ito Y. Ibid., 1972, v. 45, p. 1884.
335. Saegusa T., Yonezawa K., Murase I., Konoike T., Tomita Sh., Ito Y. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2319.
336. Ito Y., Saegusa T. Organotransit — Metal Chemistry. New York — London, 1975, p. 49; РЖХим., 1976, 15В40.
337. Ito Y., Konoike T., Saegusa T. J. Organometall. Chem., 1975, v. 85, p. 395.
338. Tsuda T., Habu H., Saegusa T. Chem. Communs., 1974, p. 620.
339. Saegusa T., Ito Y., Kobayashi Sh., Tomita Sh. Ibid., 1968, p. 279.
340. Saegusa T., Murase I., Nakai M., Ito Y. Ibid., 1972, v. 45, p. 3604.
341. Saegusa T., Horiguchi S. Polym. J., 1974, v. 6, p. 419.
342. Saegusa T., Horiguchi S., Tsuda T. Makromoleculs, 1975, v. 8, p. 112.
343. Saegusa T., Horiguchi S., Tsuda T. Polym. J., 1976, v. 8, p. 302.

Институт органической химии  
АН АрмССР, Ереван