

После высушивания сульфатом магния отгоняют эфир, оставшуюся массу перегоняют в вакууме*. Аналогично получены амины X—XIV, XX—XXIII, константы которых⁵ приведены в таблице. ИК спектр соединения X: ν , см^{-1} : 1590, 1600 (C=C аром.), 3400 (NH). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 0,7 с и 1,2 с (по 3H, 2CH₂), 1,0 (1H, NH); 1,3—2,6 м (8H, NCH₂CH₂, 3,5-CH₂); 3,5 с (2H, PhCH₂N); 3,77 с (3H, OCH₃); 3,6—3,9 м (2H, 6-CH₂); 6,7—7,2 м (4H, C₆H₄); 7,3 с (5H, C₆H₅). M⁺ 353. R_f (XII), 0,30 (б); (XIII) 0,32 (б); (XX) 0,4 (а); (XXI), 0,54 (а); (XXII) 0,33 (б).

ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼԱՐԻԼ ԽԱՌԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Տ. Օ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ,
Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Իրականացված է խառը՝ տետրահիդրոպիրանային-արոմատիկ ամինների շարքի սինթեզ համապատասխան Շիֆֆի հիմքերը նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնելով:

SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRANYL-ARYL AMINES

N. S. HAROUTYUNIAN, K. M. GHARIBIAN, T. O. ASSATRIAN,
H. H. TOSSUNIAN and L. A. HAKOPIAN

The synthesis of heterylarylamines of the title heterocyclic compound on the basis of the amines of tetrahydropyran series by interaction with aromatic aldehydes or ketones and subsequent reduction with NaBH_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Машковский М. Д. — Лекарственные средства, М., Медицина, 1986, т. 1, с. 427.
2. Арутюнян Н. С., Гарибян К. М., Акопян Л. А., Тосунян А. О., Вартамян С. А., Чаушян К. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 438.
3. Арутюнян Н. С., Акопян Л. А., Тосунян А. О., Григорян Г. Х., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 191.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 244—251 (1989 г.)

УДК 547.313.4113 : 542.952.1 : 542.944.6.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ДИХЛОРБУТЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, В. З. АГАЯН, В. В. СМИРНОВ,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 25 III 1987

Проведено количественное изучение изомеризации дихлорбутенов, а также взаимосвязи между процессами изомеризации и дегидрохлорирования в присутствии ка-

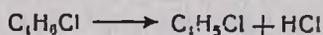
талитических количества кислот Льюиса. Оказалось, что хлорид железа III непригоден в качестве катализатора одностадийного получения хлоропрена из 1,4-дихлорбутена-2 (1,4-ДХБ-2) ввиду образования смеси изомерных хлоропренов и их полимеризации.

Показано, что хлориды железа III и алюминия при 25° и ниже катализируют изомеризацию дихлорбутенов. В случае использования хлорида алюминия зависимость скорости изомеризации от температуры носит экстремальный характер. Добавки диметилформамида (ДМФА) к указанным катализаторам эффективно ингибируют изомеризацию дихлорбутенов и осадкообразование, что согласуется с предположением о близости механизмов обоих процессов.

Табл. 4, библиографический список 8.

Кислоты Льюиса, в том числе хлориды железа и алюминия, катализируют различные превращения хлоралкенов, в частности, аллильные перегруппировки, и дегидрохлорирование [1—3]. Особый интерес представляют каталитические процессы с участием дихлорбутенов, т. к. в этом случае принципиально возможно одностадийное осуществление важного промышленного процесса—получения хлоропрена путем изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-дихлорбутен-1 (3,4-ДХБ-1) и дегидрохлорирования последнего в хлоропрен. Двойные соли типа $FeCl_3 \cdot AlCl_3$ позволяют осуществлять изомеризацию даже при комнатной и пониженной температурах [4]. Количественное изучение изомеризации ДХБ в присутствии кислот Льюиса до настоящего времени не проводилось. Не изучена также взаимосвязь между процессами изомеризации и дегидрохлорирования.

Целью настоящей работы являлось количественное исследование изомеризации и дегидрохлорирования ДХБ в присутствии хлоридов железа и алюминия в широком интервале экспериментальных условий. Взаимодействие 1,4- и 3,4-ДХБ с хлоридом железа III исследовали при температурах от 25 до 140°. За изомеризацией следили по составу жидкой фазы, за дегидрохлорированием—по выделению HCl. Параллельно определяли количество выпадавших в осадок смолообразных продуктов. Оказалось, что в присутствии 1—10 масс. % хлорида железа III изомеризация ДХБ происходит практически мгновенно. Хлористый водород выделяется с меньшей скоростью. Данные по выделению HCl и количеству осадка приведены в табл. 1. Израсходованное на образование осадка мольное количество ДХБ рассчитывали в предположении, что смолообразование протекает по схеме:



Правильность этой схемы, учитывающей взаимосвязь дегидрохлорирования и осадкообразования, подтверждается тем, что, как видно из табл. 1, мольное соотношение израсходованного на образование осадка дихлорбутена и выделившегося HCl близко к 1. Очевидно также, что хлорид железа III непригоден в качестве катализатора одностадийного получения хлоропрена из 1,4-ДХБ-2, т. к. в условиях процесса хлоропрен нацело полимеризуется и, кроме того, наряду с β -хлоропреном образуется также нежелательный α -хлоропрен.

Результаты исследования превращения ДХБ в присутствии хлорида железа III в мягких условиях представлены в табл. 2. Видно, что уже при 25° происходит заметная изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1; выход последнего возрастает при повышении температуры и количества катализатора симбатно с ростом осадкообразования. Этот факт согласуется с предположением о связи процессов изомеризации и дегидрохлорирования (и, следовательно, осадкообразования), которые протекают, возможно, по сходному механизму. Каталитическое действие хлорида железа III связано с его льюисовской кислотностью; другие соединения железа, не обладающие свойствами кислот Льюиса—сульфат железа (III), оксид, хлорид и нафтенат железа II, ферроцен—не являются катализаторами изомеризации или дегидрохлорирования ДХБ при 25—50°.

Таблица 1
Взаимодействие 3,4-ДХБ-1 с хлоридом железа III при 140°

Количество FeCl ₃ , вес. % по 3,4-ДХБ-1	Продолжи- тельность реакции, ч	Количество выделив- шегося HCl, мол. %	Количество об- разующегося осадка, мол. % (продукт отщеп- ления эквимолю- ного кол-ва HCl)	Мольное соотношение HCl : осадок
—	2	—	—	—
1	1	11,6	11,0	1,05
1	2	16,7	15,5	1,67
3	1	26,4	25,9	1,01
5	1	37,9	35,6	1,06
10	1	56,8	55,6	1,02
10	2	71,1	65,2	1,06

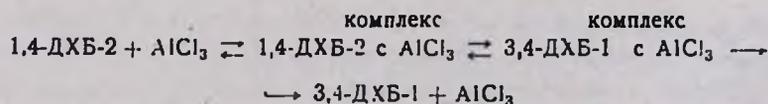
Таблица 2
Взаимодействие 1,4-ДХБ-2 с хлоридом железа III

Количество катализа- тора, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Темпе- ратура реакции, °C	Продолжи- тельность реакции, ч	Состав реакционной смеси, %			Количество осадка, вес. % по 1,4-ДХБ-2
			3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2		
				цис-	транс-	
0,1			0,9	33,8	65,3	—
0,5			3,1	32,0	64,9	следы
1,0	25	2	5,2	33,5	61,3	0,33
2,0			10,0	32,2	57,8	0,83
3,0			13,5	28,0	58,5	1,43
5,0			14,5	22,8	62,6	2,33
10,0			15,2	14,4	70,4	4,2
		0,1	17,1	28,0	54,9	0,6
10,0	50	1	19,3	14,85	65,8	1,8
		2	19,1	10,5	70,4	4,7
10,0	80	2	25,7	13,6	60,7	10,9
10,0*	80	2	20,2	15,5	64,3	16,66

* Процентное соотношение 1,4-ДХБ-2 и 3,5-ДХБ-1 в исходной смеси составляет 70 : 30.

Хлорид алюминия—более эффективный катализатор изомеризации ДХБ, чем хлорид железа III. Данные по изомеризации 1,4-ДХБ-2 в присутствии $AlCl_3$ приведены в табл. 3. Видно, что по мере увеличения содержания $AlCl_3$ скорость изомеризации резко возрастает. При 10 масс. % катализатора высокое содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной массе достигается уже за 1 мин, причем оно примерно на 5% выше равновесного при комнатной температуре [5]. В дальнейшем выход 3,4-ДХБ-1 понижается и выдерживание реакционной массы в течение 1 ч приводит уже к смеси, состав которой близок к равновесному. Причины наблюдаемого явления до конца неясны. Можно предположить, что в присутствии большого количества твердого катализатора, когда часть ДХБ может быть связана с ним в прочные комплексы в растворе и твердой фазе, полученные в гомогенных смесях данные по равновесиям в системе 1,4-ДХБ—3,4-ДХБ [5] неприменимы. Здесь следовало бы рассматривать сложную систему гомогенно-гетерогенных равновесий с участием изомерных ДХБ, хлорида алюминия и их комплексов; содержание 3,4-ДХБ-1 в этом случае может, конечно, отличаться от наблюдаемого в присутствии малых добавок катализатора. Уменьшение количества 3,4-ДХБ-1 при выдерживании реакционной массы можно объяснить протеканием медленных побочных реакций дегидрохлорирования, конденсации, полимеризации и т. д., в которых реакционная способность 3,4-ДХБ-1 может быть выше, чем более стабильного 1,4-ДХБ-2.

Зависимость скорости изомеризации от температуры носит, как видно из табл. 3, экстремальный характер—скорость растет при повышении температуры от -10 до 25° , дальнейшее увеличение температуры вновь приводит к уменьшению скорости процесса; при температурах выше 25° наблюдается, таким образом, отрицательный температурный коэффициент. В каталитической изомеризации хлоролефинов такое явление обнаружено впервые. Аналогичные температурные зависимости скоростей химических реакций наблюдались ранее во многих процессах с участием галогенов или галогеноводородов, например, в хлорировании олефинов [6]. Их связывают обычно с участием в реакции молекулярных комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами или реагентами и катализатором. Сходное объяснение можно предложить и в данном случае. Если, например, процесс идет по схеме:



и лимитирующей стадией является перегруппировка комплекса, а степень связывания реагентов и катализатора в комплексы невелика, то энергия активации может быть представлена в виде:

$$E = E_1 + \Delta H,$$

где E_1 —энергия активации перегруппировки в комплексе, ΔH —отрицательная энтальпия образования комплекса 1,4-ДХБ-2 с $AlCl_3$. Если $|\Delta H| > E_1$, то наблюдаемая энергия активации будет отрицательной

и скорость реакции при повышении температуры будет понижаться. Положение меняется, когда степень связывания реагентов или катализатора в комплекс приближается к 100%. В этом случае комплекс становится новым исходным состоянием реакции и $E \sim E_1 > 0$. Можно предположить, что это имеет место при температурах ниже 25°. В этом случае наблюдаемая энергия активации положительна и скорость реакции уменьшается при понижении температуры. Высказанные предположения качественно объясняют наблюдаемую зависимость скорости от температуры. На самом деле, как мы уже отмечали, процесс, несомненно, сложнее и включает целый набор гомогенно-гетерогенных равновесий. Наличие большого числа обратимых стадий увеличивает вероятность появления отрицательного температурного коэффициента.

Таблица 3

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлорида алюминия

Количество хлорида алюминия, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Состав реакционной смеси, %		
			3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
				цис-	транс-
3	-10	5	5,9	33,2	61,0
		25,0	6,2	33,1	60,7
		60	7,2	32,0	60,8
	25	3	8,4	32,6	59,0
		35	11,4	31,6	57,0
		60	13,9	30,3	55,8
	50	1	7,6	33,0	59,4
		20	10,5	31,3	57,2
		60	11,8	32,1	56,2
	80	1	8,5	36,5	55,0
		20	10,4	35,9	53,7
		60	8,6	33,8	56,6
100	20	4,2	37,9	57,9	
	40	4,9	37,5	57,6	
	60	4,8	37,6	57,6	
6	25	1	14,3	32,7	53,0
		20	20,9	27,1	52,0
		60	23,8	24,5	51,7
10	25	1	25,0	27,1	47,9
		20	24,3	25,0	50,7
		60	19,9	25,4	54,1

В литературе неоднократно отмечалось изменение каталитических свойств галогенидов металлов при изомеризации ДХБ в присутствии добавок органических комплексообразователей [7, 8]. Для проверки влияния подобных соединений на низкотемпературную изомеризацию ДХБ в присутствии хлоридов железа и алюминия процесс исследовали в присутствии ДМФА. Оказалось, что ДМФА эффективно ингибирует изомеризацию в присутствии выбранных катализаторов. В обоих случаях для полного подавления изомеризации и осадкообразования

достаточно 2,5-кратного мольного избытка ДМФА. При этом может появляться осадок комплекса ДМФА с катализатором. Количество осадка отвечает комплексу приблизительно эквимольного состава. Данные по влиянию ДМФА на изомеризацию ДХБ приведены в табл. 4, из которой видно, что ингибирование изомеризации и связанное с дегидрохлорированием осадкообразование происходят симбатно. Это согласуется с предположением о близости механизмов обоих процессов.

Таблица 4
Взаимодействие хлорида железа (III) с 1,4-ДХБ-2 в присутствии ДМФА при 50°

Количество 1,4-ДХБ-2 в г	Количество FeCl ₃ в вес. % по 1,4-ДХБ-2	Мольное соотношение ДМФА к FeCl ₃	Продолжительность реакции, ч	Состав реакционной смеси, %			Мольное соотношение ДМФА к FeCl ₃	Количество осадка, в г		Суммарное количество осадка в вес. % по 1,4-ДХБ-2	Количество осадка в вес. % по 1,4-ДХБ-2	
				3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2			после центрифугирования	после перегонки		результат взаимодействия FeCl ₃ и 1,4-ДХБ-2 с ДМФА	результат изомеризации
					цис-	транс-						
60	—	—	1	0,5	39,6	59,9	—	—	—	—	—	
30	—	2,5:0	1	0,5	39,6	59,9	2,5:0	0,0427	0,142	0,142	—	
30	2,0	2,5:1	1	0,5	39,6	59,9	2,5:1	0,82	2,733	2,733	—	
60	2,0	2,5:1	1	0,5	39,6	59,9	2,5:1	1,7715	2,9583	2,95	—	
60	2,0	—	0,5	12,9	34,5	52,6	2,5:1	0,5153	2,59	5,175	2,95	2,225
60	2,0	—	1,0	14,9	34,2	50,9	100:1	0,3957	2,82	5,242	2,95	2,292
30	2,0	—	1,5	14,8	33,9	52,1	100:1	0,1325	1,626	5,86	2,95	2,91
60	0,5	—	1,0	13,8	35,2	51,0	10:1	0,029	1,76	2,9846	0,75	2,235

Полученные в настоящей работе данные указывают на возможность эффективного осуществления изомеризации ДХБ при комнатной и пониженной температурах в присутствии индивидуальных кислот Льюиса. Наиболее эффективен хлорид алюминия при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

1). *Взаимодействие 3,4-ДХБ-1 с хлоридом железа III.* В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 140° в атмосфере аргона перемешивали смесь 25,0 г (0,2 моля) 3,4-ДХБ-1 (степень чистоты 99,5%) и 0—10 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) хлорида железа III в течение 1—2 ч. По завершении реакции смесь подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации. Определение количества образовавшегося осадка

проводили центрифугированием реакционной смеси после завершения реакции, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием. Выделившийся хлористый водород через обратный холодильник улавливался 0,1 н водным раствором едкого натра. Последующей титрацией последнего 0,1 н соляной кислотой определялось количество образующегося хлористого водорода.

2). *Взаимодействие 1,4-ДХБ-2 с хлоридом железа III.* Опыт проводили аналогично предыдущему. Смесь 25,0 г (0,2 моля) 1,4-ДХБ-2 и 0,1—10 вес. % по 1,4-ДХБ-2 хлорида железа III перемешивали при 25—80° в течение 0,1—2 ч. Количественное определение компонентов реакционной смеси и образовавшегося осадка также проводилось аналогично предыдущему.

3). *Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлорида алюминия.* Опыты проводились аналогично 1). Смесь 25,0 г (0,2 моля) 1,4-ДХБ-2 и 3—10 вес. % по 1,4-ДХБ-2 хлорида алюминия при 10—100° перемешивали в течение 1—60 мин. Количественное определение компонентов реакционной смеси также проводилось аналогично 1).

4). *Взаимодействие хлорида железа III с 1,4-ДХБ-2 в присутствии ДМФА.* Опыты осуществлены аналогично 1). Смесь 30—60 г (0,24—0,48 моля) 1,4-ДХБ-2, 0,3—1,2 г (0,5—2,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2) хлорида железа и 0—1,343 г (0—0,018 моля) ДМФА в течение 0,5—1,5 ч перемешивали при 50°. По завершении реакции к реакционной смеси добавлялось 0—0,736 моля ДМФА для ингибирования изомеризации дихлорбутенов. Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось аналогично 1).

Определение количества образующегося осадка проводилось центрифугированием реакционной смеси, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием. Дистиллят перегоняли под вакуумом и взвешиванием определялось количество сухого остатка.

ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԻԶԱՑԻԱՆ ԵՎ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԼՅՈՒԻՍԻ ՔՔՈՒՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՄԱՄԲ

Է. Մ. ԱՍՏՅՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Վ. Զ. ԱՂԱՅԱՆ, Վ. Վ. ՍՄԻՌՆՈՎ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է դիքլորբուտենների իզոմերիզացիայի քանակական ուսումնասիրությունը, ինչպես նաև կապը իզոմերիզացիայի և դեհիդրոքլորացման պրոցեսների միջև ևյուսի թթուների կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

Պարզվել է, որ մի փուլով 1,4-դիքլոր-2-բուտենից քլորոպրենի ստացման համար իզոմեր քլորոպրենների առաջացման և նրանց պոլիմերիզացիայի հետևանքով երկաթի (III) քլորիդը պիտանի չէ:

Յուլյց է տրված, որ երկաթի (III) և ալյումինիումի քլորիդները 25° և ցածր ջերմաստիճանում կատալիզում են դիքլորբուտենների իզոմերիզացիան: Ալյումինիումի քլորիդի դեպքում իզոմերիզացիայի արագության ջերմաստիճանային կախումը ունի էքստրեմալ բնույթ: Նշված կատալիզատորներին դիմեթիլֆորմամիդի հավելույթները պակասնելը էֆեկտիվորեն կանխում է դի-

բլորբուտինների իզոմերիզացիան և նստվածքագոյացումը, որը համաձայնեցվում է կրկու պրոցեսների մեխանիզմների մոտիկության ենթադրությունը:

ISOMERIZATION AND DEHYDROCHLORINATION OF DICHLOROBUTENES IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, V. Z. AGHAYAN, V. V. SMIRNOV,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The processes of isomerization and dehydrochlorination of 1,4-dichlorobutene in the presence of Lewis acids and the relationship between those processes have been studied. It has been shown that $FeCl_3$ is not an effective catalyst for one-stage isomerization-dehydrochlorination process; the formation of a mixture of isomeric chlorobutadiens as well as polymers takes place. Ferric and aluminium chlorides were found to be the catalysts of the isomerization process at and below $25^\circ C$. In the case of $AlCl_3$, the plot of isomerization rate versus temperature has an extremal shape.

The addition of DMFA to the catalysts causes an effective inhibition of dichlorobutene isomerization and of its precipitation being in accordance with the assumption of both processes mechanisms similarity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 825609 (1959), Англия/Кроккер Е.—РЖХ, 1960, 857336П.
2. Patent 3584065 (1971), U. S. A./Oshima A.—РЖХ, 1972, 6Н23П.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
4. Patent 2242084 (1937), U. S. A./Nicolomus O.—С. А., 1941, v. 35, p. 5134.
5. Patent 48—42853 (1973), Герман Япония/Каговаки Т., Ивасаки Т.—РЖХ, 1974, 17Н38П.
6. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Усп. хим. 1973, т. 42, с. 1545.
7. Patent 798889 (1958), Brit /Young D.—С. А., 1959, v. 53, 6077h.
8. Patent 3515760 (1970), U. S. A./Wild D.—РЖХ, 1971, 9Н29П.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 261—264 (1989 г.)

УДК 66.097.3 : 546.56.542.952.1 : 547.313.4113

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ— СОЛЕЙ МЕДИ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, В. З. АГАЯН, З. А. МАРТИРОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наврит», Ереван

Поступило 16 IX 1987

Изучены химические превращения катализаторов—солей меди в условиях изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Показано, что близость результатов по активности используемых соединений обусловлена их превращением в ходе реакции в смесь моно- и дихлоридов меди.

Табл. 1, библи. ссылок 3.