

УДК 547.257 : 541.128.12

**СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕАКЦИЯМИ ПРЯМОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ ***

К. В. Берд

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1304
II. α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты	1305
III. Алленовые кислоты	1308
IV. Малеиновые кислоты	1309
V. Насыщенные карбоновые кислоты	1310
VI. Ароматические карбоновые кислоты	1313
VII. Альдегиды и спирты	1314
VIII. Кетоны, тропоны и хиноны	1319
IX. Формамиды и мочевины	1323
X. Гетероциклические соединения	1325
XI. Механизм реакций включения карбонила	1328

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что процесс Фишера — Тропша¹ по превращению водяного газа в углеводороды известен с 1925 г., его связь с образованием карбонилов металлов не была сразу признана, и большинство первых работ по применению карбонилов металлов для органических синтезов выполнено Релле с сотрудниками во время второй мировой войны^{2, 3}. Одним из главных результатов этой работы был оксо-процесс, т. е. превращение олефинов в альдегиды или спирты при реакции с синтез-газом в присутствии кобальтового катализатора^{4—7}. До недавнего времени применение карбонилов металлов для синтезов привлекало большее внимание научных работников, чем заводских химиков. Это связано с повышением интереса к металлоорганическим соединениям, вызванного новыми представлениями о связях, характерных для ферроцена^{8, 9}.

Цель данного обзора — суммирование современных знаний о применении карбонилов переходных металлов в синтезе органических соединений, в которых включена одна или более молекул окиси углерода. Здесь не рассматриваются вопросы химии карбонилов металлов, их металлоорганических производных и применения их для реакции полимеризации, обсужденные в других обзорах.

В данной статье реакции классифицируются по их продуктам. Ввиду неопределенности истинных путей образования большинства продуктов реакции, обсуждение механизма реакций приведено в конце обзора.

Литература была просмотрена по Chemical Abstracts до конца 1960 г. и дополнена некоторыми более поздними статьями.

* Перевод К. В. Пузицкого под ред. Я. Т. Эйдуса из Chem. Revs, **62**, 283 (1962). Перевод сделан с незначительными сокращениями.

II. α , β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Основная реакция — это экзотермическое превращение ацетилена в акриловую кислоту при его взаимодействии с карбонилом никеля при 40° в водно-кислотной среде. Реакция может быть проведена со стехиометрическим количеством карбонила никеля или катализически, с образованием карбонила никеля *in situ* из окси углерода и соли никеля. Последняя реакция обычно протекает при 150° и 30 атм. При применении пентакарбонила железа¹⁰ выходы ($\sim 28\%$), намного ниже, чем с карбонилом никеля (обычно выше 50%).

Успешно применялись самые различные растворители, в том числе первичные, вторичные и третичные спирты, ацетон, метилэтилкетон, диоксан, тетрагидрофуран, этилацетат, пиридин и анизол¹¹. Однако необходимо присутствие воды; в безводных спиртовых растворах кислоты получаются со значительно меньшими выходами.

Большинство реакций карбоксилирования, описанных в литературе, проведено в водном спирте, и продуктом реакции в результате этерификации был этиловый эфир образовавшейся кислоты. Растворители, не содержащие в молекуле гидроксильной группы, как, например, диоксан, способствуют протеканию побочных реакций^{12, 13}. В условиях реакции в присутствии соответствующих спиртов или тиолов могут быть получены различные эфиры, а в присутствии аминов — амиды¹⁰.

Основным назначением кислоты в реакционной среде не является, по-видимому, создание концентрации ионов водорода: и соляная и уксусная кислоты одинаково эффективны; в то же время трихлоруксусная кислота с промежуточной константой диссоциации неэффективна¹¹. Суммарная стехиометрия реакции карбоксилирования¹¹ соответствует отношению ацетилен:карбонил никеля: α -метиленовая кислота, равному 10 : 2 : 5 в присутствии требуемого количества воды и кислоты.

Для реакции характерен индукционный период, продолжительность которого зависит от исходного ацетиленового соединения и температуры реакции и равна одной минуте для ацетилена при 40° и для дифенилацетиlena при 75° . Условия реакции карбоксилирования и ее скорость зависят от характера исходного ацетиlena. Заместители можно разделить на два класса: А — облегчающие карбоксилирование: алкил, арил, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, $-\text{CHROOCCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHC(CH}_2)_4-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и Б — затрудняющие карбоксилирование: Н, $-\text{CHROH}$, $-\text{CR}_2\text{OH}$, $-\text{CR}_2\text{OOCCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $-\text{COCH}_3$, COOH , $-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Таким образом, если в ацетиленовом соединении $\text{X}\equiv\text{CY}$ X и Y принадлежат к классу А, реакция идет гладко. Если X принадлежит к А, а Y к Б, реакция протекает также гладко с образованием $\text{YCH}=\text{CXCOOH}$. Если же X и Y относятся к Б, реакция не экзотермична и протекает с низким выходом ненасыщенных кислот при продолжительном нагревании. Ацетиленовое соединение, содержащее X=Y=Н, реагирует гладко.

В общем, присоединение элементов муравьиной кислоты (Н—COOH) происходит всегда в *cis*-положение и по правилу Марковникова¹⁴ (см. табл. 1). Только в трех случаях (фенилацетиlena, фенилпропин-1 и нонин-1) образуются продукты присоединения против правила Марковникова и с малыми выходами¹⁰. Эта реакция карбоксилирования пригодна, в частности, для синтеза α -метиленовых кислот, например антибиотика α -метиленбутиролактона¹⁵:

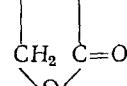
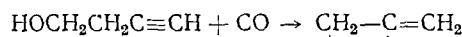


ТАБЛИЦА 1

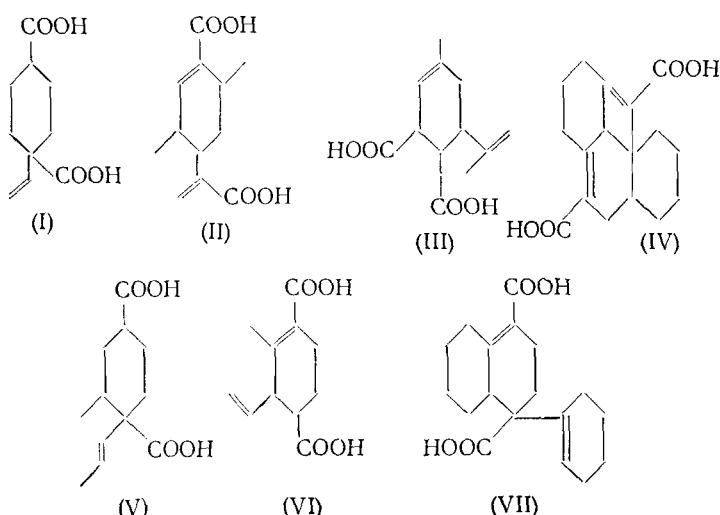
Карбоксилирование ацетиленов

Ацетиленовые соединения	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Ацетилен	Акриловая кислота	95	10,16,17
Бутин-1	Бутен-1-карбоновая-2 кислота	45	17
Пропин	α -Метилакриловая кислота	50	17
Гексин-1	Гексен-1-карбоновая-2 кислота	35	15,17
Октиин-1	Октен-1-карбоновая-2 кислота	20	10
Нонин-2	α -Гексил- β -метилакриловая и α -метил- β -гексилакриловая кислоты	32,5	10
Децин-5	Децен-5-карбоновая-5 кислота	52	14
Фенилацетилен	Атроповая кислота и следы коричной кислоты	48	10,15
1-Фенилпропин	α -Метилкоричная и α -фенилкротоновая кислоты	54	10
Дифенилацетилен	α -Фенил- <i>транс</i> -коричная кислота	48	10,13,14
Ацетат пропин-2-ола-1	3-Ацетоксипропен-1-карбоновая-2 кислота	40	15
Бутин-1-ол-3	2-Оксибутен-3-карбоновая кислота	—	10
Бутин-3-ол-1	Лактон-4-оксибутен-1-карбоновой-2 кислоты	23	15
Ацетат бутин-3-ола-1	4-Ацетоксибутен-1-карбоновая-2 кислота	47	15
Тетрагидропираниловый простой эфир бутин-3-ола-1	Тетрагидропираниловый простой эфир 4-оксибутен-1-карбоновой-2 кислоты	20	15
Диацетат бутин-2-диола-1,4	1,4-Диацетоксибутен-2-карбоновая-2 кислота	58	14
<i>p</i> -Толуолсульфонат пентен-1-ола-5	<i>p</i> -Толуолсульфонат 5-оксипентен-1-карбоновой-2 кислоты	1,5	18
Пентин-4-ол-2	Лактон 4-оксипентен-1-карбоновой-2 кислоты	30	15
Пентин-3-ол-2	4-Оксипентен-2-карбоновая-2 кислота	60	14
Ацетат гексин-1-ола-2	3-Ацетоксигексен-1-карбоновая-2 кислота	48	15
2-Метилпентин-4-ол-2	Лактон 4-окси-4-метилпентен-1-карбоновой-2 кислоты	7,4	15
1-Этинил-циклогексил ацетат	α -(1-ацетоксициклогексил)-акриловая кислота	3,5	15
Ацетат 1-фенилпропин-2-ола-1	3-Ацетокси-3-фенилпропен-1-карбоновая-2 кислота	50	15
1-Фенилпропин-2-ол-1	3-Окси-3-фенилпропен-1-карбоновая-2 кислота	10	15
5-Бромпентин-1	5-Бромпентен-1-карбоновая-2 кислота	40	18
Пентин-3-он-2	<i>Цис</i> - и <i>транс</i> -4-кетопентен-2-карбоновая-2-кислота	30	14
Октиин-3-он-2	2-Кетооктен-3-карбоновая-4 кислота	40	14

Продолжение (ТАБЛИЦА 1)

Ацетиленовые соединения	Продукт реакции	Выход, %	Ссылка на литературу
Пентин-4-ол-1	Лактон 5-оксипентен-1-карбоновой-2 кислоты	21	15
Этилпропиолат	Реакция не идет	—	19
Пропиолат натрия	Транс-транс-муконовая кислота	1	19
Этиловый эфир бутин-3-овой кислоты	Этиловый эфир бутен-3-карбоновой-3 кислоты	28	19
Этиловый эфир пентин-4-овой кислоты	Этиловый эфир пентен-4-карбоновой-4 кислоты	46	19
Этиловый эфир гексин-5-овой кислоты	Этиловый эфир гексен-5-карбоновой-5 кислоты	40	19
Этиловый эфир гептин-6-овой кислоты	α -n-Бутил-3-карбетоксикарбоновая кислота	37	14,19
Гептин-6-овая кислота	n-Бутилфумаровая кислота	28	14
Нитрил гексин-5-овой кислоты	1-Цианпентен-4-карбоновой кислоты	39	19
Диэтиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты	Этиловый эфир меллитовой кислоты	18	14

Винилацетилены не очень легко карбоксилируются, но реакция катализируется пиридином¹⁸. Образующиеся вначале диеновые кислоты быстро димеризуются с образованием продукта (I) из винилацетилен-10^{10,17}, (II) из пентен-3-ина-1¹⁸, (III) из 3-метилбутен-3-ина-1²⁰ и (IV) из циклогексен-1-илацетилен-1¹⁸. Соединение I, известное как мikanениновая кислота²¹, было выделено при щелочном гидролизе α -галоида саррацина. По-видимому, соединениям II, III и IV следует присвоить формулы V, VI и, соответственно, VII.

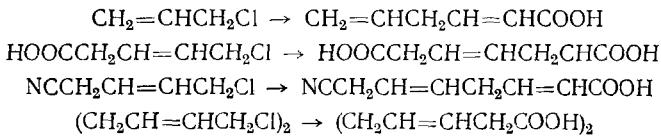


Попытки карбоксилировать диацетилены не привели к положительным результатам¹⁴.

Была изучена возможность применения этой реакции к галоидацетиленам¹⁸. Соединения, в которых галоид удален от ацетиленовой группы, реагируют нормально. Если галоид непосредственно связан с ацетиленовым атомом углерода, как, например, в иодбутине-1, в качестве продукта реакции получается дегалоидированный ацетилен, а именно бутин-1. С α -галоидацетиленами дело обстоит сложнее: в этом случае

продуктами реакции являются алленовые и малеиновые кислоты, что рассмотрено в следующем разделе.

При карбоксилировании ацетилена в присутствии хлористого аллила (вместо кислоты) получают 2,5-диеновую кислоту²²:



Карбоксилирование дифенилацетилена хотя и с более низкими выходами осуществлено также в щелочных условиях в присутствии карбоната никеля в растворе едкого натра в метаноле при комнатной температуре. Получены *транс*- α -фенилкоричная кислота с выходом 30% и 1,2,3,4-тетрафенилбутадиен-1,3 с выходом 58%²³.

Метилметакрилат получен карбонилированием аллена с применением карбонилов железа или рутения в метаноле при 130—225° и давлении окиси углерода 300—1000 атм. Другими продуктами были метильные эфиры 2-метилен-3,3-диметилглутаровой и 3-метилен-1-метилцикло-бутанкарбоновой кислот²⁴.

III. АЛЛЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В предыдущем разделе уже упоминалось об образовании алленовых кислот при реакции α -галоидоацетиленов с карбонилом никеля в водной среде. Образуются также ангидриды замещенных малеиновых кислот и кетоны²⁵, выходы которых снижаются, если исходить из α -хлорацетиленов (табл. 2). Присутствие кислоты не существенно для этой реакции,

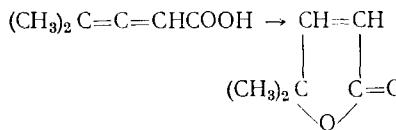
ТАБЛИЦА 2
Получение алленовых кислот

Ацетиленовые соединения	Алленовая кислота *	Выход **, %	Ссылки на литературу
3-Хлорпропин-1	Бутадиен-1,3-овая кислота	6	26,27
3-Хлорбутил-1	Пентадиен-2,3-овая кислота	10	26
1-Хлорбутил-2	2-Метилбутадиен-2,3-овая кислота	15	25
3-Хлор-3-метилбутил-1	4-Метилпентадиен-2,3-овая кислота	45	26
3-Хлоргексин-1	Гептадиен-2,3-овая кислота	12,5	26
1-Хлоргептин-2	2-Бутилбутадиен-2,3-овая кислота	51	25,26
1-Бромгептин-2	2-Бутилбутадиен-2,3-овая кислота	11,5	25
1-Иодгептин-2	2-Бутилбутадиен-2,3-овая кислота	22	25
<i>p</i> -Толуолсульфонат-гептин-2-ола-1	2-Бутилбутадиен-2,3-овая кислота	31	25
2-Хлор-2-метил-октин-3	2-Бутил-4-метилпентадиен-2,3-овая кислота	13	26
3-Хлор-3-фенилпропин-1	4-Фенилбутадиен-2,3-овая кислота	12	26

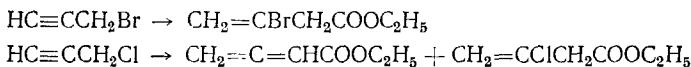
* В некоторых случаях кислота частично получалась в виде этилового эфира.

** Суммарный выход кислоты и эфира.

и стехиометрическое отношение карбонил никеля : α -хлорацетилен : хлорид-ион : алленовая кислота равно примерно 2 : 2 : 2 : 1²⁶. В присутствии минеральных кислот, например соляной, алленовые кислоты превращаются в лактоны

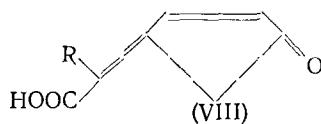


Истинная ориентация продукта зависит от электронных и стерических факторов. Первоначальная перегруппировка α -хлорацетиленов в хлораллен исключается, как это видно из сравнительного поведения $(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CH}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCl}$ в одинаковых условиях реакции²⁶. Хлораллен не реагировал. Интересные результаты были получены при реакции бромистого и хлористого пропаргила с карбонилом никеля в этаноле при 70°²⁷.



Эфир алленкарбоновой кислоты не был выделен из продукта реакции в случае бромистого пропаргила, но был единственным продуктом реакции с хлористым пропаргилом при комнатной температуре.

Если применить другие α -галоид- или *p*-толуолсульфонилоксиацетилены, то получаются алленовые кислоты со значительно более низкими выходами и образуются два новых типа продуктов: ангидриды замещенных малеиновых кислот и кетокислоты строения (VIII):



Относительные количества последних зависят от природы галоида. Так, при карбоксилировании 1-замещенного гептина-2 получены следующие продукты²⁵:

1-Заместитель	Алленовая кислота, %	VIII ($R=n$ -бутил), %
Cl	40	0
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃	31	2
Br	11,5	10
I	20	14

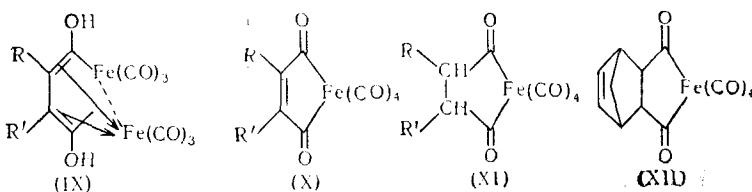
Возможно, что малые количества ангидрида метилбутилмалеиновой кислоты остались незамеченными. При карбоксилировании 1-галоидбутена-2 найдены все три продукта²⁵.

α -Заместитель	Алленовая кислота, %	VIII ($R=$ метил), %	Диметил-малеиновый ангидрид, %
Cl	15	2	—
Br	—	5	3
I	—	1	14

IV. МАЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Малеиновые ангидриды могут быть получены не только способами, описанными выше, но и реакцией ацетиленовых соединений с карбонилом железа в водной щелочи. Первоначальный продукт — комплекс структуры (IX)²⁸; в случае ацетиленов образуется также некоторое количество этилена и водорода²⁹. При окислении IX, где $R=R'=CH_3$ железосинеродистым калием³⁰ или азотной кислотой³¹ получается малеиновый ангидрид. IX может быть превращен в X окислением хлорным железом, что и было осуществлено при $R=H$; $R'=H, CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$,

C_6H_5 и при $R=R'=H, CH_3, C_2H_5, C_6H_5$. $X(R=R'=H)$ восстановливается цинком и уксусной кислотой в дигидро-комплекс **XI**, который может быть затем окислен в янтарную кислоту³¹. Если $X(R=R'=H)$ подвергнуть реакции Дильса — Альдера с цикlopентадиеном, образуется **XII**, вероятно, также превращающийся в соответствующую дикислоту. Комплекс $X(R=R'=C_6H_5)$ получается также при реакции дифенилцикlopренона с $Fe_2(CO)_9$ ³².



V. НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Кислоты этого типа образуются при реакции олефинов с карбонилом никеля в водно-кислотной среде при более жестких условиях, чем в случае ацетиленов. В стехиометрическом и каталитическом методах применяют температуру 160° и, соответственно, 250° и давление CO 50 и 250 atm. Однако олефины с высокой реакционной способностью, такие,

ТАБЛИЦА 3

Карбоксилирование олефинов

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Этилен	Пропионовая кислота ¹	90	33, 36—40
Пропилен	Масляная и изомасляная кислоты (1:1)	60	33, 37, 40
Бутен-1	Валериановая и изовалериановая кислоты	—	40
Изобутилен	Изовалериановая и триметилуксусная кислоты (6:1)	—	33, 40
Гексен-1	2-Метилгексановая и гептановая кислоты	70	16
Октен-1	2-Метилоктановая и нонановая кислоты	84	40, 41
2-Этилгексен-1	2-Этилгептновая кислота	60	40
Додецен-1	2-Метилдодекановая и тридекановая кислоты	28	40
Октадецен-1	2-Метилоктадекановая кислота	67	40
Циклогексен	Циклогексанкарбоновая кислота	78	16, 34, 39, 40
Циклооктен	Циклооктакарбоновая кислота	31	42
Циклооктатетраен	Циклооктакарбоновая кислота	51	42
Бицикл[2, 2, 1]гептен	Бицикл[2, 2, 1]гептакарбоновая-2 кислота	80	12
Бицикл[2, 2, 1]гептадиен	Бицикл[2, 2, 1]гептен-5-карбоновая-2 кислота	80	12
Карвонентен	Реагирует слабо	—	16
Пинен	Реагирует слабо	—	16
Гексадиен-1,5	2-Метилгексен-5-овая кислота	20	39, 40
Бутадиен-1,3	2-(Карбоксициклогексил)-пропионовая кислота	—	39
Ундекиленовая кислота	Декандикарбоновая-1,10 кислота	44	16, 40
Бутен-3-он-2	Левулиновая и 2-метилацетоуксусная кислоты	—	40
Дигидрофуран	Тетрагидрофуранкарбоновая кислота	—	40

ТАБЛИЦА 4

Карбоксилирование спиртов

Спирт	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Метанол	Уксусная кислота	87	37, 43, 44
Этанол	Пропионовая кислота	69	44
Пропанол	Масляная и изомасляная кислоты (4:1)	70	44
Пропанол-2	Изомасляная кислота	—	37
Бутанол-1	α -Метилмасляная кислота	47	35, 45
Бутанол-2	α -Метилмасляная кислота	30	35
Трет.-бутиловый спирт	Изовалериановая и триметилуксусная кислоты (9:1)	57	44
Пентанол-1	α -Метилвалериановая кислота	16	35
Неопентиловый спирт	Кислоты C ₆	21	35
2-Метилбутанол-2	Диметилэтилуксусная кислота	35	35
Гексанол-1	2-Метилгексановая кислота	55	35
2-Этилбутанол-1	Диэтилметилуксусная кислота	40	35
Гептанол-1	2-Метилгептановая кислота	33	35
Гептанол-2	2-Метилгептановая кислота	70	35
Октанол-1	2-Метилюктановая кислота	30	35
Октанол-2	2-Метилюктановая кислота	76	35
3-Циклогексилпропанол	3-Циклогексил-2-метилпропионовая кислота	36	35
Циклопентанол	Циклопентакарбоновая кислота	84	35
4-Метилциклогексанол	4-Метилциклогексанкарбоновая кислота	53	35
Декалол-2	Декагидронафтоильные-1 и -2 кислоты	77	35
2-Фенилэтанол	Этилбензол	12	35
3-Фенилпропанол	n-Пропилбензол	40	35
4-Фенилбутанол	n-Бутилбензол	40	35
Этандиол-1,2	Янтарная кислота	—	44
Бутандиол-1,3	Адипиновая и α -метилглутаровая кислоты (2:3)	12,5	44
Бутандиол-1,4	Адипиновая кислота	70	2, 44
Пентандиол-1,5	Пимелиновая кислота	—	44
Гександиол-1,6	α -Метилвалериановая кислота	10	35
Декандиол-1,10	Пробковая кислота	—	44
Додекандиол-1,12	2-Метилгексановая кислота	30	35
Тетрадекандиол-1,14	Декандикарбоновая-1,10 кислота	54	44
	Додекандикарбоновая-1,12 кислота	57	44
	Тетрадекандикарбоновая-1,14 кислота	62	44

как бицикло [2,2,1]-гептены, реагируют в «ацетиленовых» условиях¹². Применялись также карбонилы кобальта и железа, но последний менее эффективен. Имеются указания, что кобальт больше склонен вызывать побочные реакции; например при карбоксилировании этилена образуются значительные количества диэтилкетона³³. Была изучена кинетика карбоксилирования циклогексена с применением Co₂(CO)₈³⁴. Скорость реакции оказалась пропорциональной концентрации воды и квадратному корню из концентрации олефинов. Максимальная скорость при 156° достигнута при давлении CO между 165 и 210 атм. При более низких давлениях скорость была прямо пропорциональна давлению CO и при более высоких давлениях уменьшалась и становилась обратно пропорциональной при давлениях выше 340 атм. Скорость также зависела от концентраций кобальта, но менее, чем пропорционально.

ТАБЛИЦА 5

Карбоксилирование циклических простых эфиров и лактонов

Исходное соединение	Катализатор	Продукты реакции	Ссылки на литературу
Тетрагидрофуран	Никель	Адипиновая кислота (46%), валериановая кислота и валеролактон (37 %), α -метилглутаровая и α -этил янтарная кислоты и α -и γ -бутиrolактоны	49
Тетрагидрофуран	Кобальт	Валеролактон, C_5 и C_6 -диолы, 2-оксиметилтетрагидропиран	49
Тетрагидрофуран	Никель, платина	46% α -Метилмасляной и 3% адипиновой кислот	50
Валеролактон	Никель	Адипиновая и валериановая кислоты	49
α -Метилбутиrolактон	Никель	α -Метилглутаровая кислота	49
Бутиrolактон	Никель	Глутаровая кислота	49
2-Метилтетрагидрофуран	Никель	2-Метиладипиновая кислота	49
2,5-Диметилтетрагидрофуран	Никель	2,5-Диметиладипиновая кислота	49
Тетрагидропиран	Никель	Пимелиновая кислота	49
Диоксан	Никель	Янтарная кислота	49
Тиофан	Никель, платина	Адипиновая кислота	51

Направление присоединения элементов муравьиной кислоты к олефинам не столь селективно, как в случае ацетиленов, хотя количественных данных относительно мало (табл. 3).

Спирты могут быть применены вместо олефинов, но при более высокой температуре и обязательном добавлении галогенида никеля (табл. 4). Вторичные и третичные спирты реагируют при 275° , а первичные при 300° ³⁵. Реакция обычно протекает через промежуточное образование олефинов. Фенилзамещенные спирты подвергаются предпочтительно гидрогенолизу с образованием соответствующего углеводорода; например, 4-фенилбутанол дает фенилбутан. Производные карбоновых кислот, такие, как сложные эфиры^{40, 46, 47}, тиоэфиры^{40, 47}, амиды^{40, 46-48} или ангидриды^{36, 37, 40}, получаются, если проводить реакцию в присутствии подходящего спирта, тиола, амина или карбоновой кислоты.

Интересно, что диолы дают главным образом кислоты с прямой цепью. Аналогичное наблюдение сделано и при карбоксилировании циклических простых эфиров при тех же условиях, что для спиртов (табл. 5).

Эфиры карбоновых кислот иногда встречаются среди продуктов реакции гидроформилирования (раздел VII). Реакция аллилгалогенидов с карбонилом никеля при комнатной температуре приводит к образованию аллилкарбоновых кислот²². Так, хлористый аллил превращается в бутен-3-овую кислоту, хлористый кротил — в пентен-3-овую кислоту и 1-хлор-4-цианобутен-2 — в 5-цианопентен-3-овую кислоту.

Ацетилен может карбоксилироваться при помощи $Co_2(CO)_8$ в метаноле при 95° и давлении CO 250 атм с образованием в качестве главного продукта диметилового эфира янтарной кислоты⁵² или — в присутствии анилина — ее дианилида⁵³. Другими продуктами в уменьшающихся количествах были: метиловый эфир акриловой кислоты, диметиловый эфир фумаровой кислоты, диметиловый эфир α -карбометоксиянтарной кислоты, циклопентен-2-он, диметиловый эфир γ -оксолиминовой кислоты, метиловый эфир γ -оксогексановой кислоты, диметиловый эфир *транс-транс*-муконовой кислоты, диметиловый эфир буден-2-ди-карбоновой-1,4-кислоты и циклопентапон^{54, 55}. Диметиловый эфир ян-

тарной кислоты образуется, по-видимому, не через метилакрилат, так как реакция протекает слишком медленно⁵⁶. В присутствии водорода и при проведении реакции в этаноле продуктами реакции являются: этилпропионат, пропионовый альдегид и его этилацеталь вместе со следами этилакрилата, диэтилового эфира янтарной кислоты и этилового эфира γ,γ-диэтоксимасляной кислоты^{57, 58}.

VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Превращение галоидных арилов в ароматические карбоновые кислоты при помощи карбонилов металлов привлекло внимание как путь к синтезу промышленно важной терефталевой кислоты. При обработке галоидного арила карбонилом никеля, водной кислотой и CO при ~300° и ~600 atm CO получается соответствующая бензойная кислота с выходом ~30% (табл. 6). Помимо карбонила никеля были также применены карбонилии железа⁵⁹ и кобальта^{59, 60}. Был взят патент на

ТАБЛИЦА 6

Получение ароматических кислот и их производных

Исходное соединение	Продукт реакции	Ссылки на литературу
Хлорбензол	Метиловый эфир бензойной кислоты	63
Иодбензол	Бензойная кислота	60
<i>p</i> -Хлортолуол	<i>p</i> -Толуиловая кислота	59
<i>p</i> -Хлортолуол	40% Нитрила и 40% амида <i>p</i> -толуиловой кислоты	65
<i>p</i> -Дихлорбензол	<i>p</i> -Хлорбензойная и терефталевая кислоты	60
<i>p</i> -Дихлорбензол	Метиловые эфиры <i>p</i> -хлорбензойной и терефталевой кислот	63
<i>p</i> -Дибромбензол	<i>p</i> -Бромбензойная и терефталевая кислоты	70
<i>o</i> -Дихлорбензол	<i>o</i> -Хлорбензойная и фталевая кислоты	60
1-Хлорнафталин	1-Нафтойная кислота	60
Фторборат бензодиазона	Фтористый бензол	67
Хлорбензол	Хлористый бензоил	66
Бромбензол	Бромистый бензоил	66
<i>o</i> -Дихлорбензол	Хлористый <i>o</i> -хлорбензоил	66
<i>p</i> -Дихлорбензол	Хлористый <i>p</i> -хлорбензоил	66
Бензойный ангидрид	Фталевый ангидрид и бензол	68
<i>o</i> -Толуиловый ангидрид	3-Метилфталевый ангидрид	68
<i>p</i> -Метоксибензойный ангидрид	4-Метоксифталевый ангидрид	68
1-Нафтойный ангидрид	1,8-Нафтойный ангидрид	68
N,N-Дibenзоилинилидин	N-Фенилфталимид	68
Бромбензол	Фталевый ангидрид	69
<i>o</i> -Бромтолуол	3-Метилфталевый ангидрид	69
4-Бромбифенил	4-Фенилфталевый ангидрид	69
1-Хлорнафталин	1,8-Нафтойный ангидрид	69

карбоксилирование арилгалогенидов в присутствии медно-цинкового катализатора⁶¹, но неизвестно, образуется ли промежуточно в этом случае карбонил металла.

Применен ряд разновидностей общей методики. Так, соответствующие сложные эфиры были получены в среде безводного спирта^{62, 63} или низшего сложного эфира, например метилформиата^{62, 64}. Амиды или нитрилы получаются в присутствии формамида, мочевины или оксиамида⁶⁵. При применении фтористого натрия в безводной среде образуется фторангидрид ароматической кислоты⁶⁶. Тот же продукт получается при обработке фторбората арилдиазония карбонилом никеля в безводном спирте, насыщенном хлористым водородом⁶⁷. Реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении; если вместо карбонила никеля применяют CO, необходимо давление до 1000 atm.

Здесь следует упомянуть диспропорционирование бензойных ангидридов во фталевые ангидриды и бензол при 100 атм СО и нагревании с карбонилом никеля при 325° (табл. 6). Указывается, что выходы колеблются от 6 до 70%^{68, 69}. Аналогично N,N'-дibenзоилнанилин диспропорционирует в N-фенилфталимида и бензол⁶⁸. Можно проводить одновременно карбоксилирование и диспропорционирование, если присутствует карбонат щелочного металла⁶⁹. Карбонильная группа во фталевом ангидриде обменивается с C¹⁴O в присутствии Co₂(CO)₈⁷¹ или Ni(CO)₄^(72, стр. 37). Фталевый ангидрид при обработке водородом и карбонилом никеля количественно превращается в бензойную кислоту⁷¹.

VII. АЛЬДЕГИДЫ И СПИРТЫ

Реакцию олефина с синтез-газом, т. е. смесью CO и H₂, с образованием альдегидов часто называют оксо-синтезом. Ввиду того, что реакцию можно представить как присоединение элементов формальдегида (H—CHO) к двойной связи, ее называют также реакцией гидроформилирования. Поскольку первичными продуктами таких реакций являются альдегиды, название гидроформилирование предпочтительнее. Обычно применяют Со-катализатор в виде дикобальтооктакарбонила, соли кобальта или восстановленного металла. Fe- и Ni-катализаторы также указаны в патентах^{45, 73}, но оба неактивны в обычных условиях. Rh- и Ir-катализаторы также рекомендуются, причем указывается, что реакция идет при более низкой температуре, чем с Со-катализатором⁷⁴. Это вполне возможно, так как оба металла образуют карбонилгидриды, аналогичные карбонилгидриду кобальта, который теперь рассматривают как промежуточный продукт в реакции гидроформилирования⁷⁵. Обычно применяют температуру 100—120°, так как при более высокой температуре (150—180°) происходит восстановление альдегида в первичный спирт. Давление смеси CO+H₂ обычно составляет 200—300 атм.

Оптимальные условия были найдены путем подробного изучения кинетики реакции гидроформилирования^{76—83}. Первая стадия — это образование гидрокарбонила кобальта. Дикобальтооктакарбонил превращается быстрее других кобальтовых катализаторов и скорость реакции возрастает в ходе процесса. Гидрокарбонил кобальта реагирует с олефином с образованием альдегида и Co₂(CO)₈. При постоянной концентрации катализатора и давлении в пределах 120—380 атм реакция имеет первый порядок по олефину и не зависит от давления. Реакция имеет первый порядок по водороду при давлениях ниже 100 атм. Когда давление H₂ постоянно, скорость реакции максимальна при парциальном давлении CO 8—12 атм. При более высоком давлении CO скорость меньше, вероятно, в результате конкурирующей реакции CO с Co₂(CO)₈⁸⁴



которая способствует понижению концентрации гидрокарбонила кобальта. Поскольку олефины реагируют с гидрокарбонилом кобальта при комнатной температуре и атмосферном давлении^{75, 76, 85—87}, а последний может образоваться из Co₂(CO)₈ также при комнатной температуре, возможно, что обычно применяемые условия для реакции оксо-синтеза слишком жестки. Скорость реакции увеличивается в присутствии малых и уменьшается в присутствии больших количеств некоторых органических оснований⁸⁸. Пиридин и его гомологи, за исключением 2,6-лутидина, особенно эффективны⁸⁹, тогда как первичные и вторичные амины значительно менее эффективны, а третичные амины почти тормозят реакцию. Изменение реакционной среды мало влияет на

скорость реакции⁹⁰. Так, реакция протекает почти с одинаковой скоростью в среде парафиновых и ароматических углеводородов, простых эфиров, кетонов и спиртов.

Скорость гидроформилирования олефинов уменьшается с увеличением числа алкильных радикалов, так что она понижается в ряду: α -олефины нормального строения > олефины нормального строения с внутренней двойной связью > олефины с разветвленной цепью⁹⁰. Это влияние тем больше, чем ближе разветвление к двойной связи. В ряду циклических олефинов скорость реакции наименьшая у циклогексана, и по активности циклоолефины располагаются в ряд: циклопентен > > циклогексен < циклогептен > циклооктен. Смещение двойной связи, которое идет под действием $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, происходит редко и только при температуре выше 150°⁹¹. Эта реакция, однако, протекает интенсивно, если применить, как в более ранних работах^{92, 93}, катализаторы Фишера — Тропша (окислы Co и Th).

Сильное влияние на направление присоединения оказывают стерические факторы, и альдегидная группа присоединяется преимущественно к менее пространственно затрудненному концу двойной связи. Доля альдегидов с разветвленной цепью увеличивается с повышением температуры реакции⁷⁶, это хорошо видно из табл. 7. К сожалению, некоторые исследователи не знали, что полученный ими продукт представляет собой смесь изомеров; в других случаях, когда приведено соотношение выделенных изомеров, это, вероятно, не первоначальное соотношение, так как один из изомеров мог вступить в побочную реакцию. Одна из таких реакций — альдольная конденсация; другая — типа реакции Тищенко, т. е. окислительно-восстановительная реакция между двумя молекулами альдегида с образованием сложного эфира. Первая реакция, по всей вероятности, является причиной очень малого выхода альдегида с прямой цепью. Увеличение отношения продуктов с нормальным и изостроением при добавлении в реакционную смесь воды⁹⁴, вероятно, обусловлено частичным торможением альдольной конденсации. Чтобы ослабить побочные реакции, часто добавляют спирты или ортомуравьинные эфиры; при этом альдегиды по мере своего образования превращаются в ацетали. При проведении реакции при более высокой температуре альдегид сразу восстанавливается в соответствующий спирт.

Сопряженные диены переходят в насыщенные альдегиды¹¹⁴, вероятно, с промежуточным образованием ненасыщенного альдегида, который восстанавливается в условиях гидроформилирования^{95, 113}. Ненасыщенные кислоты и сложные эфиры, однако, обычно гидроформилируются при β -углеродном атоме. Коричноэтиловый эфир является исключением, давая дигидрокоричный эфир. Это затруднение с α, β -ненасыщенными альдегидами можно обойти, превращая их сначала в ацетали^{52, 131, 132}. Фуран превращается в условиях гидроформилирования в тетрагидрофуриловый спирт, а 2,5-диметилфуран — в 2,5-диметил-3-тетрагидрофуриловый спирт¹¹³. При попытках гидроформилировать индолы получены только с низким выходом дигидроиндолы¹³⁹, а из пиридина получена смесь N-метил- и N-формилпиперидинов¹³⁸.

Вместо олефинов могут быть применены спирты (табл. 8). Где это возможно, реакция, по-видимому, протекает через промежуточное образование олефинов. Так, $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{OH}$ дает этианол и уксусную кислоту, в которых весь C^{14} находится в C2, и пропионовый альдегид, в котором C^{14} поровну распределен между C2 и C3¹⁴⁰. В случае пинакона реакция частично протекает через пинаколиновую перегруппировку с последующим восстановлением в пинаколиновый спирт¹⁴⁶. Другие часто встречающиеся продукты — эфиры муравьиной кислоты и углеводороды; например, метиловый спирт, помимо уже упомянутых продуктов, дает также метилформиат и метан¹⁴¹. Такие реакции гидро-

ТАБЛИЦА 7

Гидроформилирование олефинов

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Этилен	Пропионовый альдегид	72	53, 73—81, 83, 93—99, 100—103
Пропилен	Масляный и изомасляный альдегиды	80	45, 53, 73, 74, 83, 93, 94, 99, 100, 101, 103— 106
Пропилен	Бутанол-1 и бутанол-2	—	34, 92, 107
Бутен-1	Пентанол-1 и 2-метилбутанол-1	—	92
Бутен-2	Пентанол-1 и 2-метилбутанол-1	—	92, 99
Изобутилен	3-Метилбутанол-1 (47%) и неопентиловый спирт (1%)	48	92, 97, 108
Пентен-1	Изовалериановый альдегид	90	53, 83, 109—111
Пентен-2	Гексанол, 3-метилпентанол, 2-этилбутанол (5 : 4 : 1)	—	92
2-Метилбутен-1	Альдегиды C ₈	75	95, 112
3-Метилбутен-1	β-Метилвалериановый альдегид, 4-Метилпентанол, 3-метилпентанол, 2,3-диметилбутанол (11:9:1)	53	95
2-Метилбутен-2	Такие же продукты, как из 2-метилбутиена-1	—	92
Гексен-1	4-Метилпентанол, 3-метилпентанол, 2,3-диметилбутанол (11 : 9 : 1)	—	92
2-Метилпентен-3	Гептиловый альдегид и 2-метилгексиловый альдегид (1 : 1) 2-Метилгексанол (17%) и гептанол-1 (29%)	64 46	83, 95, 113 92, 113
2-Этилбутен-1	5-Метилгексанол, 3-метилгексанол, 2,4-метилпентанол (4 : 3 : 3)	—	92
2,3-Диметилбутен-1	β-Этиловалериановый альдегид	55	95
2,3-Диметилбутен-2	3,4-Диметилпентаналь	45	114
3,3-Диметилбутен-1	3,4-Диметилпентанол	—	92
Гептены	3-4-Диметилпентанол	—	92
Октен-1	4,4-Диметилпентанол	—	92
Дизобутилен	Гептиловый альдегид	66	115, 116
«Ди-n-бутиен»	Альдегиды C ₉	13	113
2-Этилгексен-1	Спирты C ₉	61	113
Октадецин-1	3,5,5-Триметилгексанол	60	92, 117, 118
Циклопентен	3-Этилгептанол	—	116
Циклогексен	Альдегиды C ₉	23	105
Циклооктен	Альдегиды C ₁₉	54	95, 119
Окталины	Циклопентанальдегид	65	95
9-Окталин	Циклопентилкарбинол	—	92
Лимонен	Циклогексанальдегид	80	52, 53, 99, 100, 105
Камfen	Циклогексилкарбинол	—	92
α-Пинен	Циклооктилкарбинол	—	42
Дигидродициклопентадиен	Альдегиды C ₁₁	32	95
	Реакция не идет	—	95
	β-(4-Метилциклогексен-2-ил-1)-масляный альдегид и небольшое количество β-(4-метилциклогексил) — масляного альдегида	33	120
	Гомоизокамфениланальдегид	68	121
	2- или 3-Формил-2,6,6'- trimетилбицикло [3,1,1] гептан	—	52, 122
	Трицикло [5,2,1,0 ^{2,6}] дека-4-метиол	90	123

Продолжение (ТАБЛИЦА 7)

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Дициклопентадиен	Альдегид C_{11} и диальдегид C_{12}	—	124
	Спирт C_{11} и диол C_{12}	—	125
3 β , 20 β -Диоксипрегнен-5	6- α -Оксиметилаллопрегнан-3- β , 20 β -диол	58	126
3 β -Ацетоксипрегнен-5-он-20	3- β -Ацетокси-6- α -оксиметил-5- α -прегнанон-20	50	127
Стирол	Метилфенилацетальдегид	30	52, 53, 95, 112
1-Винилнафталин	Метил-(1-нафтил)-ацетальдегид	29	95
2-Винилфуран	Полученные альдегиды не выделены	—	95
3-Винилциклогексен	Ненасыщенные альдегиды C_9	—	99, 128
	Гликоли C_{10} и 3- и 4-этилциклогексилкарбинолы	—	125
Винилацетат	α -Ацетоксипропионовый альдегид (30%) и β -ацетоксипропионовый альдегид (22%)	52	73, 95
Метилвиниловый эфир	β -Метилоксипропионовый альдегид	—	73
Бутиловиниловый эфир	α -Бутоксипропионовый альдегид	31	95
Винилtrimетилсилан	α - и β -триметилсилилпропионовые альдегиды (1 : 1)	16	129
Аллиловый спирт	γ -Оксимасляный альдегид	30	5, 52, 95, 112
Аллилацетат	γ -Ацетоксимасляный альдегид	75	95, 112
Аллилэтиловый эфир	β -Этоксизомасляный альдегид (30%), метилакролеин (6%), γ -Этоксимасляный альдегид (4%)	—	95
Аллилфениловый эфир	Альдегиды C_{10}	50	95
Кротиловый спирт	3-Формилбутанол	—	52
Металлилацетат	γ -Ацетокси- β -метилмасляный альдегид	64	130
Аллилtrimетилсилан	Триметилсилилмасляный альдегид	6	129
Акролеин	Пропионовый альдегид	—	95
Дизтилацеталь акролеина	Образуются альдегиды; не выделены	—	95
4-Метил-2-ванил- <i>t</i> -диоксан	2-(2'-Формилэтил)-4-метил- <i>t</i> -диоксан	28	131
1,1-Диацетоксипропен-1	1,1-Диацетат янтарного альдегида	75	95
Кротоновый альдегид	Масляный альдегид	—	95
Диацеталь кротонового альдегида	Монодизтилацеталь метилянтарного альдегида	50	52
Циклогексен-1-ил-3-альдегид	Циклогександиальдегид	24	132
Дизтилацеталь циклогексен-1-ил-3-альдегида	Монодизтилацеталь циклогександиальдегида	—	132
Метилвинилкетон	Метилэтилкетон	—	95
Окись мезитила	Метилизобутилкетон	—	95
Метилакрилат	Метиловый эфир γ -оксомасляной кислоты	54	73, 99, 133
Этилакрилат	Этиловый эфир γ -оксомасляной кислоты	74	89, 95, 134, 135
Акрилонитрил	Образуются альдегиды; не выделены	—	95
Этиловый эфир кротоновой кислоты	Этиловые эфиры β -формилмасляной и 5-оксопентановой кислот	71	52, 94, 95, 112, 134, 136
Бутиловый эфир кротоновой кислоты	Бутиловый эфир 5-оксопентановой кислоты	37	134
Метиловый эфир ундекиленовой кислоты	Альдегиды C_{13}	71	95, 112
Метиловый эфир олеиновой кислоты	Смесь альдегидоэфиров	—	99, 119

Продолжение (ТАБЛИЦА 7)

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Метиловый эфир циклогексенилкарбоновой-3 кислоты	Метиловый эфир формилциклогексилкарбоновой кислоты	—	99
Этиловый эфир коричной кислоты	Этиловый эфир β -фенилпропионовой кислоты	—	95
Этиловый эфир β -(2-фуран)-акриловой кислоты	Этиловый эфир β -(2-фуран)-пропионовой кислоты	—	95
Этиловый эфир сорбиновой кислоты	Этиловый эфир дiformилкапроновой кислоты	49	134
Диэтиловый эфир малениновой кислоты	Диэтиловый эфир α -формилянтарной кислоты	62	134
Диэтиловый эфир фумаровой кислоты	Диэтиловый эфир α -формилянтарной кислоты	48	112
Диэтиловый эфир итаконовой кислоты	Диэтиловый эфир α -(формилметил)янтарной кислоты	56	134
Бутадиен-1,3	<i>n</i> -Валериановый и α -метилмасляный альдегиды (1 : 1)	24	114
Изопрен	Изомерные альдегиды C_6	16	114
1,2-Диметилбутадиен-1,3	Альдегиды C_7	22	114
2,3-Диметилбутадиен-1-3	3,4-Диметилпентанааль	45	114
Циклопентадиен	Циклопентанальальдегид	37	114
Аллооцимен	4,8-Диметилнонанааль	70	137
Мирцен	4,8-Диметилнонанааль	—	137
1-Фенилбутадиен-1,3	Следы <i>n</i> -бутилбензола и полимер	—	95, 114
Фенантрен	Реакция не идет	—	95
Фуран	2-Тетрагидрофуриловый спирт	35	99, 113
2,5-Диметилфуран	2-5-Диметил-3-тетрагидрофуриловый спирт	23	113
Пиридин	N-Формиллиперидин и N-метиллиперидин	—	138
Индол	44% неизменного индола	—	139
N-Метилиндол	Реакция не идет	—	139
N-Фенилиндол	Реакция не идет	—	139
N-Ацетилиндол	Реакция не идет	—	139
2-Метилиндол	2,3-Дигидро-2-метилиндол	26	139
2-Фенилиндол	2,3-Дигидро-2-фенилиндол	9	139
2-Алилиндол	Реакция, очевидно, идет, но продукты выделить не удается	—	139

генолиза особенно часто происходят с бензиловыми спиртами^{142, 143, 147} и в некоторых случаях они становятся преобладающими реакциями. Показано¹⁴⁷, что скорость реакции и степень гидрогенолиза увеличиваются при введении в ядро в пара- или мета-положении электрофильных заместителей. Нитро-группа восстанавливается в этих условиях в амино-группу¹⁴⁷. Ацетиленовые соединения в условиях гидроформилирования реагируют очень медленно¹⁴⁸. Пентин-1 дал только небольшие количества гексанола-1 и 2-метилпентанола; дифенилацетилен превращался в стильтбен.

Спирты образуются также при реакции олефинов с пентакарбонилом железа в водно-щелочной среде^{149, 150}. При 100—150° и 160—180 атм этилен превращается в пропанол и пропионовую кислоту¹⁴⁹, пропилен — в бутанол¹⁵¹, бутен-1 — в *n*-амиловый спирт и 2-метилбутанол¹⁴⁹, а циклопентен — в циклопентилкарбинол¹⁵². В менее щелочной среде образуются преимущественно соответствующие альдегиды^{150, 152}. Активными частицами в этой реакции, по-видимому, являются молекулы $H_2Fe_2(CO)_8$ в форме соли¹⁵³. Реакционная среда пред-

Гидроформилирование спиртов

ТАБЛИЦА 8

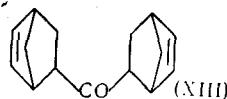
Спирт	Продукты реакции	Ссылки на литературу
Метанол	Ацетальдегид, пропионовый альдегид, метилацетат 39% этанола, 5% пропанола, 1% бутанола, 9% метилацетата, 6,3% этилацетата, 8,5% метана	43 106, 141, 142
Этанол	<i>n</i> -Бутиловый и <i>i</i> -бутиловый; <i>n</i> -амиловый и <i>i</i> -амиловый спирты	142, 143
Пропанол-1	11% <i>n</i> -Бутилового и изобутилового спиртов	143
Трет.-бутиловый спирт	55% изовалерианового альдегида, 10,5% trimетилуксусного альдегида	144, 145
Трет.-бутиловый спирт	60% изоамилового, 4% неопентилового спирта, 5% изобутана, 3% изобутена	108, 142, 143
Циклогексанол	Циклогексилкарбинол	142
Пинакон	26% 3,4-Диметилпентанола, 17% пинаколина, 4% пинаколинового спирта	146
Бензиловый спирт	31% 2-Фенилэтанола, 63% толуола	147
<i>p</i> -Метилбензиловый спирт	24% 2-(<i>p</i> -Метилфенил)-этанола, 58% <i>p</i> -ксилола	147
<i>m</i> -Метилбензиловый спирт	36% 2-(<i>m</i> -метилфенил)-этанола, 52% <i>m</i> -ксилола	147
<i>p</i> -Трет.-бутилбензиловый спирт	28% 2-(<i>p</i> -Трет.-бутилфенил)-этанола, 54% <i>p</i> -трет.-бутилтолуола	147
2,4,6-Триметилбензиловый спирт	18% 2-(2,4,6-Триметилфенил)-этанола, 58% 1,2,3,5-тетраметилбензола	147
<i>p</i> -Оксиметилбензиловый спирт	39% 2-(<i>p</i> -Метилфенил)-этанола, 12% <i>p</i> -фенилен-3,3'-диэтанола, 27% <i>p</i> -ксилола	147
<i>m</i> -Метоксибензиловый спирт	2% 2-(<i>m</i> -метоксифенил) -этанола, 23% <i>m</i> -метокситолуола	147
<i>p</i> -Метоксибензиловый спирт	44% 2-(<i>p</i> -Метоксифенил)-этанола, 16% <i>p</i> -метокситолуола	147
<i>p</i> -Хлорбензиловый спирт	16% 2-(<i>p</i> -Хлорфенил)-этанола, 41% <i>p</i> -хлортолуола	147
<i>m</i> -Трифторметилбензиловый спирт	5% <i>m</i> -Метилбензотрифторида	147
<i>p</i> -Карбэтоксибензиловый спирт	27% этилового эфира <i>p</i> -метилбензойной кислоты	147
<i>p</i> -Нитробензиловый спирт	Полимер <i>p</i> -аминобензилового спирта	147

ставляет собой весьма сильный восстановительный агент, способный восстановить бензальдегид до бензилового спирта^{150, 152}, ацетон — до пропанола-2¹⁵², аллиловый спирт — до пропанола¹⁴⁹, метилакрилат — до метилпропионата¹³³, метилвиниловый эфир — до этанола и метанола, а бутен-2-диол-1,4 или дигидрофуран — до бутандиола-1,4¹⁴⁹. *α*-Олефины изомеризуются в этих растворах. Так, гексен-1 превращается в смесь гексена-2 и гексена-3.

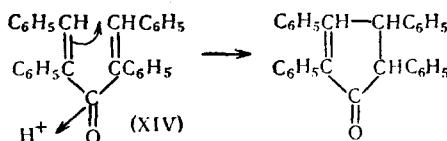
VIII. КЕТОНЫ, ТРОПОНЫ И ХИНОНЫ

Кетоны нередко образуются как побочные продукты при реакциях карбоксилирования и гидроформилирования и при некоторых условиях становятся главными продуктами. Так, при карбоксилировании этилена в присутствии Со-катализатора наряду с пропионовой кислотой образуется диэтилкетон с выходом 15%³³. Аналогично при гидроформилировании этилен дает заметные количества диэтилкетона⁹³, а пропилен — дипропильтетона¹⁰³. При карбоксилировании при помощи

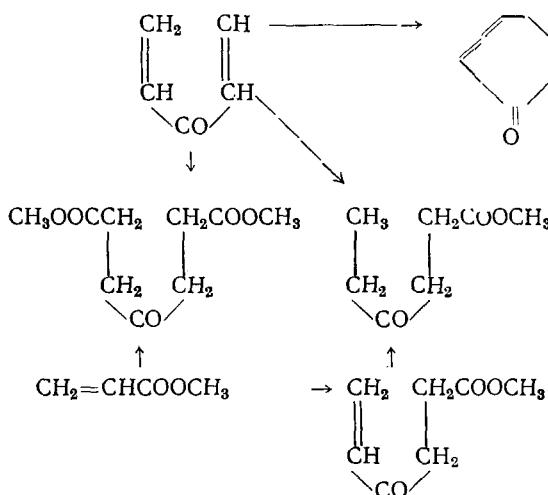
карбонила никеля бицикло [2,2,1] гептадиена и бицикло [2,2,1] гептена в кислой водной спиртово-диоксановой среде количество кетона (XIII) или его тетрагидропроизводного возрастает с увеличением количества диоксана¹²:



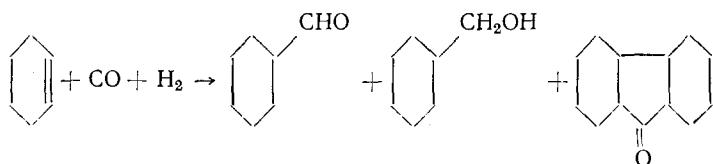
Аналогичные наблюдения были сделаны в случае ацетиленовых соединений. При карбоксилировании дифенилацетилена посредством карбонила никеля в диоксане, содержащем немного кислотно-водного этанола, в качестве главного продукта образуется 1,2,3,4-тетрафенилцикlopентен-2-он-1 наряду с малым количеством этилового эфира *транс*- α -фенилкоричной кислоты¹³. Вначале предполагали, что этот продукт возникает при восстановлении тетрафенилцикlopентадиенона, однако более вероятным путем образования является циклизация Назаровского типа с промежуточным дивинилкетоном (XIV):



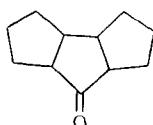
Аналогичными реакциями следует объяснить образование некоторых продуктов взаимодействия ацетилена с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в метаноле при 95° и давлении 250 atm CO. Помимо метилакрилата и диметилового эфира янтарной кислоты, главных продуктов реакции⁵⁴, выделены⁵⁵ также цикlopентен-2-он-1, диметиловый эфир γ -кетопимелиновой кислоты и метиловый эфир γ -кетогексановой кислоты. Можно считать, что все эти соединения образовались из дивинилкетона. Диметиловый эфир γ -кетопимелиновой кислоты мог также возникнуть из двух молекул метилакрилата, а метиловый эфир γ -кетогексановой кислоты мог получиться через промежуточное образование метилового эфира 3-кетогексен-4-овой кислоты при его последующем восстановлении, чему имеются аналогии (см. раздел VII):



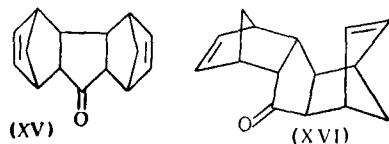
В неводных системах из олефинов и ацетиленов образуются соответственно циклопентаноны и циклопентадиеноны. Циклогексен реагирует с CO и H₂ в автоклаве из нержавеющей стали при 300° и 800 атм с образованием циклогексилальдегида, циклогексилкарбинола и пергидрофлуорена¹⁵⁴:



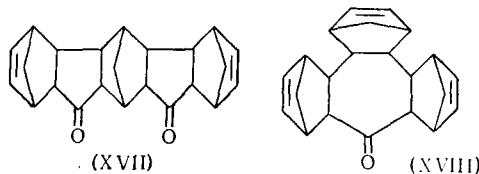
Пергидрофлуорен образовывался также, когда реакцию проводили в автоклаве с платиновой обкладкой при 350°; считали, что этим предотвращали промежуточное образование карбонила металла. Однако известно из новой работы, что на поверхности платины образуются определенные карбонильные комплексы¹⁵⁵. Циклопентен реагирует в аналогичных условиях, давая соединение, которое, вероятно, имеет структуру¹⁵⁴:



Реакция бицикло [2,2,1] гептадиена с карбонилами железа была также подробно изучена^{12, 156}. Реакция с пентакарбонилом железа протекает при 80° и, по-видимому, автокаталитически. Помимо нескольких углеводородов и комплекса бициклогептадиена с трикарбонилом железа были выделены три кетона. Преобладающий имел строение (XV) и конфигурацию (XVI):



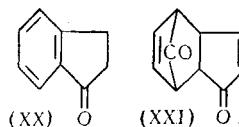
Два других кетона имели структуры (XVII) и (XVIII), вероятно, с такой же эндо-ориентацией новых колец по отношению к бициклогептановому ядру¹²:



Бицикло [2,2,1] гептен не реагирует с Fe(CO)₅ в сравнимых условиях, но с Fe₂(CO)₉ давал при комнатной температуре тетрагидро-XV со значительным выходом. Бицикло [2,2,1] гептадиен в тех же условиях давал главным образом углеводородные димеры и небольшие

количества **XV** наряду с еще меньшим количеством других кетонов. Бензобицикло [2,2,1] гептадиен реагирует более медленно с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, образуя кетоны с той же конфигурацией, что **XVI**¹².

Аналогичные реакции наблюдались между карбонилами металлов и ацетиленами. Дифенилацетилен реагирует с карбонилом никеля в бензоле при 80° с образованием тетрафенилцикlopентадиенона наряду с гексафенилбензолом³². Реакция тормозится давлением CO. В аналогичных условиях ацетилен превращается в инданон-1 (XX), вероятно, через промежуточное образование димера цикlopентадиенона (XXI)¹⁴⁹:



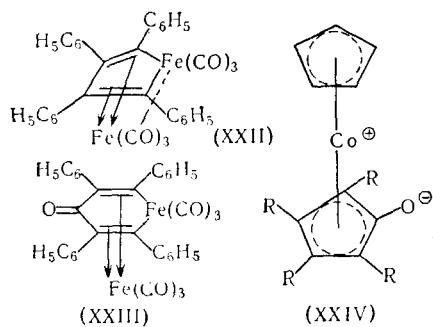
Наиболее широко исследовалась реакция этого типа между карбонилами железа и дифенилацетиленом в неводных условиях¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Реакцию проводят в бензоле, либо облучая рефлюкс раствора с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, либо нагревая с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, либо перемешивая с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при комнатной температуре. Некоторое количество тетрафенилцикlopентадиенона образуется непосредственно и выделяется в виде его железотрикарбонильного комплекса. Также образуются другие комплексы, включая **XXII** и **XXIII**, которые легко превращаются в тетрафенилцикlopентадиенон или его комплекс с трикарбонилом железа при облучении, нагревании с CO, взаимодействии с бромом в уксусной кислоте или при восстановлении посредством LiAlH_4 . В основном те же продукты получаются из дифенилцикlopропенона и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³². Ряд других цикlopентадиенонов был приготовлен аналогичными методами (табл. 9). Ацетилен¹⁶⁰ и, вероятно, также фенилацетилен¹⁵⁷ образуют

Образование циклопентадиенонов

Ацетиленовое соединение	Циклопентадиенон	Ссылки на литературу
Фенилацетилен	2,5-Дифенилцикlopентадиенон*	157, 159, 161 — 163
Фенилпропин-1	2,5-Дифенил-3,4-диметилцикlopентадиенон*	159
<i>p</i> -Бромфенилацетилен	Ди- <i>p</i> -бромфенилцикlopентадиенон*	159
Триметилсилилацетилен	Бис-(триметилсилил)-цикlopентадиенон*	159
Фенилтриметилсилилацетилен	Дифенил-бис -(триметилсилил)-цикlopентадиенон*	159
Дифенилацетилен	Тетрафенилцикlopентадиенон	32, 157, 158

*Выделены в виде комплексов с трикарбонилом железа.

комплексы тропона с трикарбонилом железа. Кольцо циклопентадиенона также образуется при облучении дифенил- или диметилацетилена с π -циклопентадиенилкобальтдикарбонилом; продукт имеет строение комплекса **XXIV** ($R = \text{CH}_3$ или C_6H_5)¹⁶⁴:



В соответствующих условиях реакция ацетиленов с карбонилами металлов может привести к образованию хинонов. При облучении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диметилацетилене образуется комплекс дурохинон — железотрикарбонил; подобные продукты были получены из пентина-1 и гексина-1¹⁶⁵. Эти комплексы разлагаются на воздухе до хинона, а разбавленной кислотой — до гидрохинона. Аналогично при облучении диметилацетилены в растворе, содержащем анион пентакарбонила марганца и последующем подкислении получают некоторое количество дурогидрохинона¹⁶⁴. Тетрафенилхинон или соответствующий гидрохинон был получен из комплекса **XXIII** либо при его восстановлении посредством LiAlH_4 , натрия в жидким аммиаке или хлористого олова¹⁵⁷, либо окислением при помощи азотной кислоты¹⁵⁸.

Довольно большое число гидрохинонов, наряду с небольшими количествами акриловых кислот, было приготовлено реакцией ацетиленов с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в водно-щелочной среде¹⁴⁹. Однозамещенные ацетилены

ТАБЛИЦА 10

Образование гидрохинонов¹⁴⁹

Ацетиленовое соединение	Гидрохинон	Выход, %
Пропин	2,5-Диметилгидрохинон	30
Бутин-2	2,3,5,6-Тетраметилгидрохинон	15
Фенилацетилен	2,5-Дифенилгидрохинон	22
Пропин-1-ол-3	2,5-Ди-(метоксиметил)-гидрохинон	—
Диметиловый эфир бутин-2-диола-1,4	2,3,5,6-Тетра-(метоксиметил)-гидрохинон	27,5
Диметиловый эфир гексин-3-диола-1,4	2,3,5,6-Тетра- α -(α -метоксиэтил)-гидрохинон	2
3-Диметиламинопропин-1	2,5-Ди-(диметиламинометил)-гидрохинон	4
3-Диэтиламинопропин-1	2,5-Ди-(диэтиламинометил)-гидрохинон	2
Бис-1,4-диметиламино-бутил-2	2,3,5,6-Тетра-(диметиламинометил)-гидрохинон	22

дают 2,5-двуухзамещенные гидрохиноны (табл. 10). Вероятно, первоначальным продуктом является хинон, который, как известно, в этих условиях восстанавливается.

IX. ФОРМАМИДЫ И МОЧЕВИНЫ

Первичные и вторичные амины реагируют с различными карбонилами металлов, образуя N-формилпроизводные и мочевины (табл. 11). Многие из этих реакций протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поведение третичных аминов при карбонилировании очень интересно. Алифатические третичные амины дают

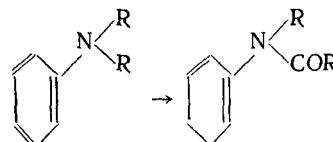
ТАБЛИЦА 11

Получение формамидов и мочевин

Амин	Карбонил металла	Продукт реакции	Ссылки на литературу
Аммиак	Re(CO) ₅ Cl	Формамид	166
Аммиак	Ru(CO) ₂ I ₂	Формамид	167
Метиламин	HgCo(CO) ₄ *	N-Метилформамид	166
Бутиламин	Ni(CO) ₄ *	N-Бутилформамид и N,N'-Дибутилмочевина	10, 40
Этилендиамин	Hg(CO) ₄ *	N,N'-Диформилэтидиамин	166
Анилин	Ni(CO) ₄ * CCo*	Форманилид и N,N'-дифенилмочевина	10 40
Диметиламин	Co ₂ (CO) ₈	Диметилформамид и тетраметилмочевина	168
Дибутиламин	Ni(CO) ₄ *	Дибутилформамид	10, 40
Дизобутиламин	Ni(CO) ₄ *	Дизобутилформамид	40
Пирролидин	Ni(CO) ₄ *	N-Формилпирролидин	10, 40
Пиперидин	Fe(CO) ₅	N-Формилпиперидин	169
Пиперидин	Co ₂ (CO) ₈ *	N-Формилпиперидин	168
Пиперидин	Ni(CO) ₄ *	N-Формилпиперидин	10, 40, 169
Морфолин	Fe(CO) ₅	N-Формилморфолин	169
Морфолин	Ni(CO) ₄ *	N-Формилморфолин	10, 40, 169
Пергидрокарбазол	Ni(CO) ₄ *	N-Формилпергидрокарбазол	10, 40
Гексаметиленимин	CO*	N-Формилгексаметиленимин	40
Триметиламин	CO*	Диметилформамид	40
Трибутиламин	CO*	Дибутилформамид	40
Трибутиламин	Ni(CO) ₄ *	Дибутилформамид	10

* Катализитическая реакция.

N,N'-диалкилформамиды^{10, 40}; о судьбе алкильной группы не сообщается. С другой стороны, ароматические третичные амины реагируют, как показано ниже, где R — алкильная группа:



Приведено только два примера — для N,N'-диэтиланилина и N,N'-диметил-β-нафтиламина.

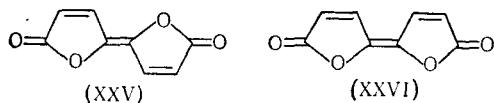
Превращение мочевины в гидразин может быть осуществлено при применении железа, кобальта, никеля, молибдена или вольфрама при температуре от 40 до 150° в зависимости от металла¹⁷⁰. В присутствии железа в качестве главного побочного продукта образуется семикарбазид. Гидразин-гидрат обратимо реагирует с Fe(CO)₅ при 45° и давлении CO 900 atm с образованием семикарбазида, в то время как при 100° и 500 atm образуются и мочевина и семикарбазид¹⁷¹. Совершенно другие продукты получаются из гидразин-гидрата и CO в отсутствие катализатора¹⁷². Обратимость реакции далее была показана путем обмена C¹⁴O с N,N'-дифенилмочевиной при 230° в присутствии Co₂(CO)₈⁷¹.

Азобензолы частично превращаются в N,N'-диарилмочевины при взаимодействии с Co₂(CO)₈, CO и H₂^{173—176}. В тех же условиях нитробензол и гидразобензол также превращались в N,N'-дифенилмочевину. В случае несимметрично замещенных азобензолов образуются все

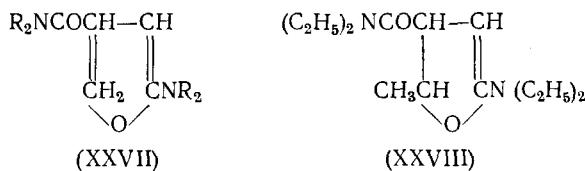
три возможные N,N'-диарилмочевины, хотя преобладает содержащая два различных арила^{175, 176}. Мочевины также получаются в аналогичных условиях из оксимов. Так, бензальдоксим дает N,N'-дибензилмочевину (35%) и N-бензилмочевину (10%)¹⁷⁷. Аналогичные продукты получены из оксими 2-ацетилнафталина¹⁴⁹, наряду с гетероциклическими соединениями (см. следующий раздел).

X. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

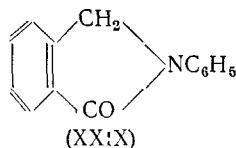
Различные гетероциклические соединения были синтезированы реакцией с карбонилами металлов. Необычный тип соединения образуется при взаимодействии ацетиленов с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при 100—1000 атм CO и 90—120°. Продукт состоит главным образом из *транс*-бибурандиона (XXV) и небольших количеств его *цикло*-изомера (XXVI)^{178—180}:



Цикло-форма (XXVI), по-видимому, более устойчива, чем *транс*-форма (XXV), из которой она быстро образуется при кислотной или щелочной обработке. Замещенные ацетилены, такие как гексин-3, пропин, гексин-1, так же как и фенил-2-нафтил, *p*-хлорфенил- и *o*-метоксифенилацетилены дают аналогичные соединения¹⁸⁰. Несимметрично замещенные ацетилены превращаются в смеси пространственных изомеров. При тех же условиях 3-диалкиламинопропины-1 дают продукты XXVII ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), а 3-метил-3-диэтиламинопропин-1—XXVIII¹⁸¹:

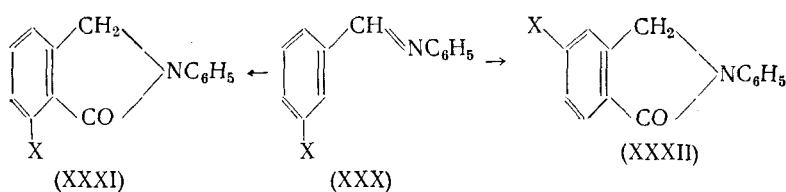


Другой путь синтеза гетероциклических соединений исходит из соединений, содержащих двойные связи углерод — азот, как в шиффовых основаниях или оксимах или двойные связи азот — азот, как в азобензолах. Анилы, такие как бензальанилин, превращаются реакцией с $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ в бензole при 200—300° и 100—200 атм CO в 2-фенилфталидины (XXIX)^{175, 182—185}:

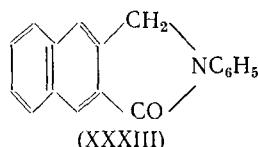


Весьма различные шиффовые основания применялись в этой реакции (табл. 12). Пентакарбонил железа также катализирует эту реакцию, но менее эффективно. Реакция не идет с карбонилом никеля^{175, 186}, вопреки патентным данным¹⁸⁵. Реакция тормозится полярными растворителями, такими как этанол, тетрагидрофуран и вода^{175, 186}. В присутствии водорода анилы восстанавливаются в соответствующие амины^{175, 176}.

Факторы, от которых зависит направление циклизации, не выявлены; были использованы лишь немногие анилы *t*-замещенных бензальдегидов (XXX).

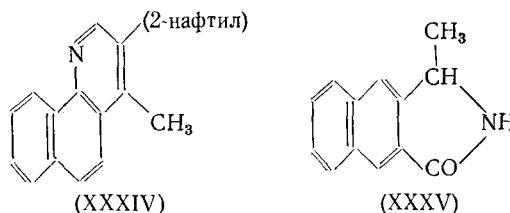


Если X—диметиламино- или гидроксильная группа, то получался с хорошим выходом фталимидин (XXXI), но если X—метоксильная группа, получался (XXXII) с очень низким выходом. Следует отметить, что 2-нафтильдегиданил дает (XXXIII) с высоким выходом:



Наблюдалось влияние заместителей на скорость реакции ряда анилов $RN=CR^1R^2$ ¹⁷⁵. Если $R=R^1=C_6H_5$, то характер R^2 (при $R^2=H$, CH_3 или C_6H_5) не оказывает заметного влияния на скорость. Орто-заместители при $R=C_6H_5$, такие как 2-метил, 2,6-диметил и 2,6-диэтил понижают скорость, но *p*-метильная группа повышает ее. При восстановлении анилов стерического влияния орто-заместителей не наблюдается. Если $R=p$ -нитрофенил, $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$ или $R=C_6H_5$, $R^1=H$, $R^2=o$ -нитрофенил, то реакция не идет.

Попытки приготовить 2-оксифталимидины из альдоксимов или кетоксимов не дали положительных результатов. Бензальдоксим, по разным данным, дает N,N' -дibenзилмочевину и N -бензилмочевину¹⁸⁸ или бензамид^{175, 183}. Оксим 2-ацетилфталина давал аналогичные мочевины наряду с большим количеством **XXXIV** и небольшим количеством **XXXV**, вероятно, в результате гидрогенолиза 2-оксифталимидида¹⁸⁹.



Оксим бензофенона¹⁷⁷ и его О-метиловый простой эфир¹⁹⁰ дают 3-фенилфталимидин. Оксим ацетофенона был превращен в 3-метилфталимидин и соединение с вероятным строением **XXXVI**; фенилбензилкетоксим дает 3-бензилфталимидин и небольшое количество 3,4-дигидро-3-фенилизокарбостирила¹⁷⁷. Однако особо заслуживает внимание превращение **XXXVII** в **XXXVIII**¹⁹⁰.

Реакции соединений, содержащих винилогическую двойную связь углерод — азот, таких как 2-(2'-фенилвинил)-пиридин и 2-(2'-фенилвинил)-хинолин, дают фиолетово-красные нестойкие вещества^{174, 175, 187}.

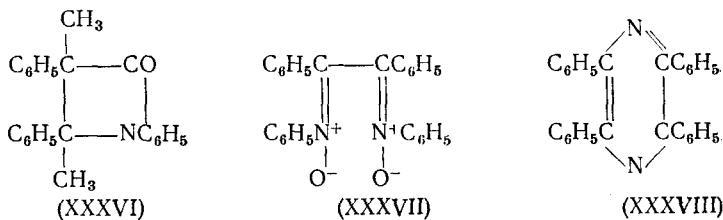


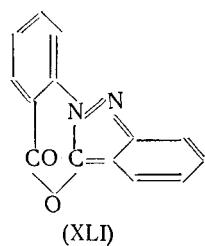
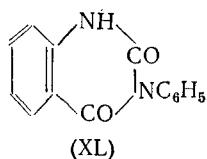
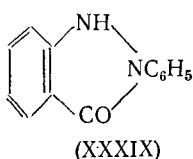
ТАБЛИЦА 12

Превращение шиффовых оснований во фталимидины

R — CR ² = N — R ¹			Фталимидин	Выход, %	Ссылки на литературу
R	R ¹	R ²			
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅	72	175, 182, 183, 185, 186
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	2-p-CH ₃ OC ₆ H ₄	86	175, 183, 187
C ₆ H ₅	p-HOC ₆ H ₄	H	2-p-HOC ₆ H ₄	65	175, 183, 187
C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	H	2-CC ₆ H ₄	75	175, 183, 187
C ₆ H ₅	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	—	—	175, 183, 187
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	H	2-C ₆ H ₅ CH ₂	82	175, 183, 187
C ₆ H ₅	CH ₃	H	2-CH ₃	49	175, 183, 185, 187
C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ *	H	2(-CH ₂) ₂	—	186
C ₆ H ₅	p-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₄	H	2-p-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₄	—	185
C ₆ H ₅	1-Нафтил	H	2-(1-нафтил)	—	186
p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ (6-CH ₃) ₂ N	82	183, 185, 187
p-HOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 6-HO —	77	182, 183, 187
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 6-CH ₃ O	—	186
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 6-Cl	—	186
o-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	—	—	175, 183, 187
o-HOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	—	—	реак- ция не идет
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 4-CH ₃ O	18	175, 183, 187
m-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 5-CH ₃ O	5	175, 183, 187
m-HOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 7-HO	77	175
m-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 7-(CH ₃) ₂ N	82	175
1-Нафтил C ₆ H ₅	C ₃ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 4,5-бензо	96	175, 182, 183, 187
2-Нафтил	C ₆ H ₅	H	2-C ₆ H ₅ 5,6-бензо	80	175, 182, 183, 187
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	2-C ₆ H ₅ 3-CH ₃	61	175, 183—185, 187
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-C ₆ H ₅ 3-C ₆ H ₅	97	175, 183—185, 187

* Анил из этилендиамина.

Азобензол реагирует с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при $170-190^\circ$ и давлении 150 атм CO , образуя 2-фенилиндазолон (**XXXIX**) и небольшие количества 3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидроиназолина (**XL**) и дифенилмочевины^{173-175, 191}. При $220-230^\circ$ основным продуктом был **XL** с небольшой примесью дифенилмочевины и **XLI**^{174, 175, 191, 192}. При таких же условиях **XXXIX** превращался в **LX**^{174, 175, 191, 193}.



Аналогичные наблюдения сделаны в отношении катализаторов и растворителей и для превращения анилов во фталимидины^{174, 175}. Считают, что реакция азобензола с карбонилом никеля в циклогексане при 250° приводит сначала к **XLI** наряду с анилином, дифенилмочевиной и **XL**¹⁹⁴.

ТАБЛИЦА 13

Карбонилирование азобензолов R—N=N—R¹

R	R ¹	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-Фенилиндазолон	49	25, 91, 174, 175, 191
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5-Метил-2-фенилиндазолон	35	174, 175
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5-Хлор-2-фенилиндазолон	24	174, 175, 191
p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	5-Диметиламино-2-фенилиндазолон	80	174, 175, 191
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-Фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	65	173-175, 191, 192, 194
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	6-Метил-3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	36	174, 175
m-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	7-Метил-3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	26	174, 175
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	6-Хлор-3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	43	174, 175, 191
p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	6-Диметиламино-3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	18	174, 175, 191
p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	6-Метил-3-(p-толил)-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	40	174, 175
p-ClC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	6-Хлор-3-(p-хлорфенил)-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	17	174, 175
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	6-Метокси-3-(p-метоксифенил)-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохиназолин	28	175, 175
p-NCC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Реакция не идет	—	174, 175
α-Нафтил	α-Нафтил	Реакция не идет	—	174, 175
β-Нафтил	β-Нафтил	Реакция не идет	—	174, 175

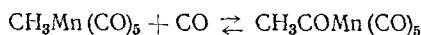
Во всех случаях, приведенных в табл. 13, циклизация всегда происходит в направлении замещенного кольца. Попытка провести аналогичное включение карбонила в индазол, индазолон, 2-фенилбензоксазол и 2-фенилбензимидазол не привела к положительным результатам¹⁷⁴.

XI. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВКЛЮЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

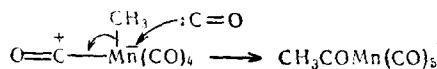
Для реакций карбонилирования, обсужденных в этом обзоре, были предложены различные механизмы. Вначале^{10, 40} указывалось, что многие из наблюденных результатов могут быть объяснены промежуточным образованием циклопропана или циклопропенона. Этого взгляда еще придерживаются в некоторых недавних сообщениях, хотя становится все более ясным, что такое объяснение неудовлетворительно. Оно окончательно опровергнуто результатами превращений в условиях карбоксилирования недавно синтезированного дифенилциклогепенона³². В отсутствие карбонила никеля он оказался совершенно устойчивым при обычных кислотных условиях, применяемых для карбоксилирования дифенилацетиlena, даже когда присутствовал хлорид никеля. В присутствии карбонила никеля происходит его превращение в *транс*-α-фенилкоричную кислоту. Что эта реакция идет через дифенилацетилен, было показано легким декарбонилированием дифенилциклогепенона в присутствии карбонила никеля.

В настоящее время общепринято, что эти реакции идут в три определенных стадии. Начальная реакция вещества с карбонилом металла приводит к возможному образованию σ -связи углерод — металл. Затем происходит включение карбонильной группы между атомами углерода и металла и, наконец, следует разрыв связи ацил — металл.

Процесс включения карбонильной группы теперь хорошо понятен, главным образом, благодаря изучению алкил- и ацилпентакарбонилов марганца¹⁹⁵. Ацил-, фенилацил- и бензоилпентакарбонили марганца быстро декарбонилируются при нагревании в метил-, бензил- и фенилпентакарбонили марганца соответственно. Обратимость этого процесса была показана обратным превращением метилпентакарбонила марганца при его обработке окисью углерода при давлении 35 atm и комнатной температуре в ацетилпентакарбонил марганца:



Это обратимое карбонилирование происходит со всеми исследованными группами за исключением трифторметила. Трифторацетилпентакарбонил марганца при нагревании превращается в трифторметильное соединение, но обратная реакция не могла быть осуществлена. Интересные сведения были получены при карбонилировании $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ при помощи C^{14}O . Оказалось, что включенная карбонильная группа не содержит C^{14} , в то время как $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OMn}(\text{CO})_5$ декарбонилируется в метилпентакарбонил марганца, сохраняющий весь первоначальный C^{14} . Эти наблюдения указывают на механизм, в котором включенный остаток окиси углерода сначала связан с марганцем, и всю реакцию можно рассматривать как идущую через миграцию метильной группы от металла к углероду. Неизвестно, однако, являются ли включение карбонильной группы и соединение координационной связью другой молекулы CO с атомом марганца одновременно протекающими процессами



Что эта реакция включения карбонильной группы специфична не только для связей углерод — марганец, было показано¹⁹⁵ превращением π -циклопентадиенилметилдикарбонил железа в соответствующее ацильное соединение путем обработки окисью углерода при 140 atm и 125°. π -Циклопентадиенилметилтрикарбонил молибдена, по-видимому, претерпевает подобное карбонилирование. Затем было показано, что метил-, этил-, бензил-⁸⁵ и аллил-¹⁹⁶ тетракарбонили кобальта также обратимо карбонилируются в соответствующие ацилтетракарбонили кобальта. Утверждают также⁸⁵, что алкилтетракарбонилкобальтовые соединения находятся в равновесии с ацилтрикарбонилкобальтовыми производными, но убедительных данных об этом нет. Недавно было сообщено об обратимом карбонилировании комплексов алкил- и арилплатины, палладия, никеля и кобальта и третичного фосфина с общей формулой $\text{MRX}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ ¹⁹⁷. Диалкильные и диарильные комплексы $\text{MR}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ тоже карбонилируются, и в случае *транс*- $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ также получен диацетил. Предполагают, что эти реакции проходят через пять или шесть промежуточных координационных соединений. Это подтверждается наблюдением, что палладиевые соединения легче карбонилируются, так как палладий легче растягивает свою координационную оболочку, чем платина.

Наиболее полно исследован механизм гидроформилирования. Главные черты кинетики этой реакции уже изложены в гл. VII. Для объяснения наблюденной взаимозависимости реагентов были предложены

разные схемы последовательности реакций; в большинстве из них, однако, игнорировалось доказанное сейчас промежуточное образование гидрокарбонила кобальта.

Можно резюмировать основные данные в пользу этого вывода. В обычных условиях гидроформилирования $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ быстро превращается в гидрокарбонил кобальта⁸⁶. Однако в присутствии олефина не удается обнаружить свободный гидрокарбонил кобальта до полного окончания реакции гидроформилирования. Далее найдено⁷⁵, что гидрокарбонил кобальта быстро реагирует с олефинами при комнатной температуре и обычном давлении, поглощая CO и давая альдегид и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ по уравнению $2\text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{CO} + \text{олефин} \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{альдегид}$.

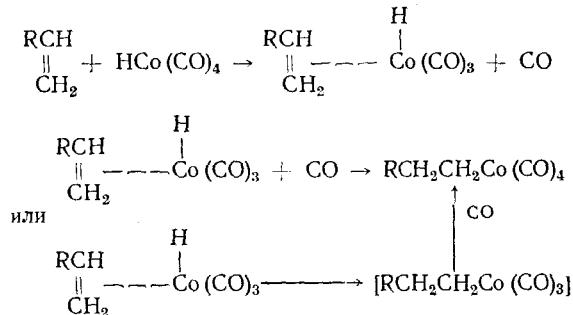
Дополнительное важное доказательство состоит в том, что скорость этой реакции для различных олефинов⁷⁵ меняется параллельно относительной скорости их гидроформилирования⁹⁰. На основе этих наблюдений приводится последовательность уравнений, довольно хорошо выражающая ход реакции гидроформилирования:

- $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCo}(\text{CO})_4$
- $\text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$
- $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4 + \text{CO} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_4$
- $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COCO}(\text{CO})_4 + \text{HCo}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{Co}_2(\text{CO})_8$

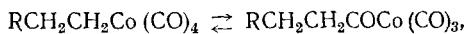
Кроме того, должно быть добавлено уравнение⁸⁴



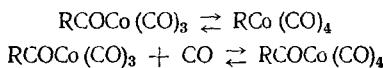
Очень возможно, что процесс (б) является многостадийным, например,



Реакция включения карбонильной группы может быть представлена следующим образом⁸⁵:



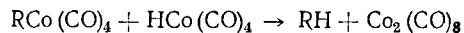
причем комплекс ацилтрикарбонил кобальта восстанавливается водородом. Доказательства такого протекания реакции неубедительны и основаны на успешном восстановлении водородом при 25° ацилтетракарбонила кобальта, которое полностью подавляется при высоком давлении CO. Предполагается, что в действительности восстанавливается комплекс ацилтрикарбонил кобальта и объяснение наблюденных явлений основано на равновесных реакциях:



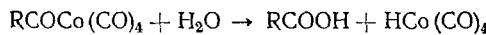
Против стадии (г) первоначальной схемы было высказано возражение, так как считали, что концентрация $\text{HCo}(\text{CO})_4$ слишком низка; однако она зависит исключительно от относительных скоростей отдельных стадий, которые в настоящее время нельзя определить. Из-за от-

существия экспериментальных данных еще невозможно оценить последнюю схему гидроформилирования.

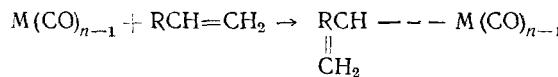
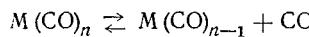
Образование углеводородов при реакции гидроформилирования легко объяснить реакцией



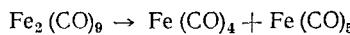
конкурирующей с предшествующей реакцией включения карбонильной группы. Это хорошо подтверждается гидроформилированием замещенных в ядре бензиловых спиртов, когда электрофильные заместители благоприятствуют образованию углеводородов¹⁴⁷. В этой связи следует вспомнить об инертности трифторметилпентакарбонила марганца в реакции включения карбонильной группы¹⁹⁵. Сведения, касающиеся механизма других реакций, рассмотренных в этом обзоре, более отрывочны. Кинетика карбоксилирования олефинов с применением $Co_2(CO)_8$, как можно ожидать, в общем подобна кинетике реакции гидроформилирования³⁴. Заманчиво выражать реакцию в виде гидролиза комплекса ацилтетракарбонила кобальта:



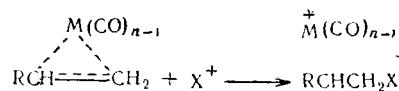
Первичная стадия реакций с карбонилами железа или никеля проходит через первоначальную диссоциацию карбонила металла в координационно ненасыщенные формы, которые затем соединяются с исходным олефином:



Некоторые реакции, как уже отмечалось, показывают заметную зависимость от температуры или ускоряются при облучении УФ светом. Как известно, в этих условиях происходит диссоциация карбонилов металлов. Реакция карбонила никеля с дифенилацетиленом тормозится при высоком давлении CO³², вероятно, благодаря торможению первоначальной диссоциации карбонила никеля. Показано, что карбонил никеля обменивается с CO¹⁹⁸, и что никельдикарбонилфосфины обмениваются с фосфинами через промежуточное соединение трехкоординационного никеля¹⁹⁹. Подобное промежуточное соединение образуется при реакциях термического и фотохимического разложения карбонила никеля²⁰⁰. Положение с пентакарбонилом железа менее определено. В некоторых случаях реакции, по-видимому, являются автокатализитическими и также ускоряются при облучении УФ светом. Можно предполагать промежуточное возникновение частиц тетракарбонила железа или первичное образование $Fe_2(CO)_9$, которые часто претерпевают те же реакции, что $Fe(CO)_5$ и $Fe(CO)_4$, но при более низких температурах. Может идти диссоциация:

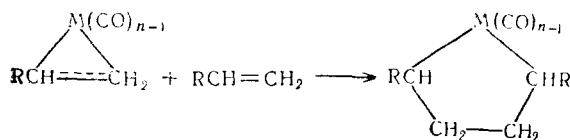


Комплекс субстрата с карбонилом металла может реагировать далее:

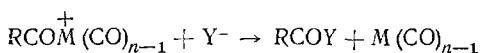


где X^+ — протон или аллилкарбоний-ион, как в модификации карбоксилирования ацетиленов. Это удовлетворительно объясняет *циклическое* присоединение муравьиной кислоты при карбоксилировании ацетиленов¹⁴.

Комплекс может реагировать аналогичным образом с другой молекулой олефина или ацетилена, например:

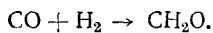


Такая схема, указывающая на необходимость карбанионного присоединения, может объяснить отсутствие скелетной изомеризации при реакциях карбонилирования бицикло[2.2.1]гептадиена¹². Включение карбонильной группы может затем протекать обычным путем. Расщепление комплексов ацилкарбонилов металлов не было исследовано экспериментально. Однако рассмотрение полученных продуктов позволяет принять общую схему реакции:



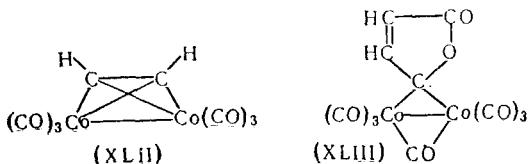
где Y^- , например, может быть гидрид-ионом при гидроформилировании, гидроксил-ионом при карбоксилировании или анионом фтора при образовании фторангидридов ароматических карбоновых кислот. Образовавшийся таким образом низший карбонил способен к дальнейшей реакции с другой молекулой субстрата, вызывая цепную реакцию, или к присоединению молекулы окиси углерода.

Реакции включения элементов формальдегида, такие как гидроформилирование и образование дивинил- или диалкилкетонов, являются реакциями восстановления в чисто стехиометрическом смысле:



При гидроформилировании это достигается подачей водорода, в то время как при реакциях с карбонилами железа в щелочном растворе восстановление идет за счет окисления CO. В других реакциях, таких как образование кетонов с открытой цепью при карбоксилировании, источником «водорода», вероятно, является окисление металла с нулевой валентностью в соответствующий катион.

Таким образом, рассмотрены реакции включения только одной молекулы окиси углерода. Недавно был немного освещен путь, по которому включается более чем одна молекула окиси углерода. Было найдено, что, когда комплекс ацетилен—дикобальттексакарбонила (XLII)⁵⁶ реагирует с CO при 200 atm и 70°, в реакцию вступают три молекулы CO с образованием комплекса (XLIII)²⁰¹:



Этот комплекс легко превращается в янтарную кислоту и бифурандион (XXV). Вероятно, не случайным совпадением является то обстоятельство, что реакции, приводящие к дикарбонильным соединениям, идут только в присутствии полиядерных карбонилов металла, как при образовании дурохинона из бутина-2 и пентакарбонола железа на солнечном свете¹⁶⁵. Пентакарбонил железа при этих условиях превращается в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Недавно показано, что образование комплексов типа **IX** из ацетиленов и карбонилов железа в щелочном растворе происходит наиболее легко в присутствии солей $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ¹⁵³.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Storch, N. Golumbia, R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, N. Y., 1951.
2. F. Codignola, M. Piacenza, Итал. пат. 431407; С. А., **44**, 1134 (1950).
3. W. Reppe, *Neue Entwicklung auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds*, Berlin, 1949.
4. L. F. Hatch, *Higher Oxo Alcohols*, N. Y., 1957.
5. M. Orchin, J. Wender, *Catalysis*, N. Y., 1957, vol. 1, p. 1.
6. C. Schuster, *Fortschr. chem. Forsch.*, **2**, 311 (1951).
7. A. Voorhies, J. J. Owen, J. E. Johnson, *Advances in Petrol. Chem. and Refining*, **1**, 487 (1958).
8. O. E. Fischer, H. P. Fritz, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1**, 55 (1959).
9. G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, **1**, 1 (1959).
10. W. Reppe, Ann., **582**, 1 (1953).
11. E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1951**, 766.
12. C. W. Bird, R. C. Cookson, J. Hudec, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 20 и неопубликованные наблюдения.
13. G. P. Mueller, F. L. MacArthur, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4621 (1954).
14. E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1951**, 48.
15. E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting, Там же, **1950**, 230.
16. G. DuPont, P. Piganiol, J. Vialle, *Bull. Soc. chim. France*, **1948**, 529.
17. А. Я. Якубович, Е. В. Волкова, ДАН, **84**, 1183 (1952).
18. E. R. H. Jones, T. J. Shen, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1951**, 763.
19. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 1865.
20. E. D. Bergmann, E. Zimkin, Там же, **1950**, 3455.
21. C. C. J. Culvenor, T. A. Geissman, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 366.
22. G. P. Chiusoli, *Gazz. chim. ital.*, **89**, 1332 (1959).
23. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3638 (1960).
24. R. E. Bendon, Ам. пат. 2871262; С. А., **53**, 4008 (1959).
25. P. J. Ashworth, G. H. Whitham, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1959**, 4633.
26. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1957**, 4628.
27. L. H. Schwartzman, R. W. Rosenthal, *Abs.*, A.C.S. Meeting, April, **1959**, 57.
28. A. A. Hock, O. S. Mills, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 233.
29. H. W. Sternberg, R. A. Friedel, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3621 (1956).
30. R. Clarkson, E. R. H. Jones, P. C. Wailes, M. C. Whiting, Там же, **78**, 6206 (1956).
31. J. R. Case, R. Clarkson, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 150.
32. C. W. Bird, J. Hudec, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 570 и неопубликованные наблюдения.
33. W. F. Gresham, R. E. Brooks, Ам. пат. 2448368; С. А., **43**, 669 (1949).
34. R. Ercoli, G. Signorini, E. Santambrogio, *Chim. e. ind. (Milan)*, **42**, 587 (1960).
35. H. Adkins, R. W. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4550 (1950).
36. W. F. Gresham, R. E. Brooks, Англ. пат. 631001; С. А., **44**, 4493 (1950); Ам. пат. 2549453; С. А., **45**, 8551 (1951).
37. H. J. Hagemeyer, Ам. пат. 2739169; С. А., **50**, 16835 (1956).
38. A. T. Larson, Ам. пат. 2448375; С. А., **43**, 670 (1949).
39. W. Reppe, Н. Крорер, Пат. ФРГ 863194; С. А., **48**, 1425 (1954).
40. W. Reppe, Н. Крорер, Апп., **582**, 38 (1953).
41. R. W. Rosenthal, Ам. пат. 2652413; С. А., **48**, 5209 (1954).
42. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toeppel, Апп., **560**, 1 (1948).
43. R. E. Brooks, Ам. пат. 2457204; С. А., **43**, 3443 (1949).
44. W. Reppe, Н. Крорер, N. Kuterow, H. J. Pistor, *Ann.*, **582**, 72 (1953).
45. H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, Ам. пат. 2694734; С. А., **49**, 15947 (1956).
46. D. M. Newitt, S. A. Momen, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2945.
47. W. Reppe, Н. Крорер, Пат. ФРГ 765969; С. А., **51**, 13904 (1957).
48. B. F. Crowe, O. C. Elmer, Ам. пат. 2742502; С. А., **50**, 16849 (1956).
49. W. Reppe, Н. Крорер, H. J. Pistor, O. Weissbarth, *Ann.*, **582**, 87 (1953).
50. W. F. Gresham, Ам. пат. 2432474; С. А., **42**, 1961 (1948).
51. R. A. Hines, Ам. пат. 2809991; С. А., **52**, 3856 (1958).
52. P. Pino, *Gazz. chim. ital.*, **81**, 625 (1951).
53. P. Pino, C. Palleari, Там же, **81**, 646 (1951).
54. P. Pino, A. Miglierina, E. Pietra, Там же, **84**, 443 (1954).
55. P. Pino, E. Pietra, B. Mondello, Там же, **84**, 453 (1954).
56. H. W. Sternberg, J. G. Shukys, C. D. Donne, R. Markby, R. A. Friedel, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2339 (1959).
57. B. F. Crowe, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1000.

58. B. F. Crowe, Там же, **1960**, 1506.
 59. H. Bliss, R. W. Sonthworth, Ам. пат. 2565461; С. А., **46**, 2577 (1952).
 60. K. Yamamoto, K. Sato, Япон. пат. 2424; С. А., **48**, 2105 (1954).
 61. H. J. Leibeu, Ам. пат. 2691671; С. А., **49**, 14807 (1955).
 62. H. J. Leibeu, Ам. пат. 2640071; С. А., **48**, 5214 (1954).
 63. W. W. Pritchard, G. E. Tabet, Ам. пат. 2565462; С. А., **46**, 2578 (1952).
 64. G. E. Tabet, Ам. пат. 2565464; С. А., **46**, 2578 (1952).
 65. G. E. Tabet, Ам. пат. 2691670; С. А., **49**, 14806 (1955).
 66. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2696503; С. А., **49**, 15966 (1954).
 67. R. G. Linville, Ам. пат. 2517898; С. А., **45**, 2505 (1951).
 68. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2680750; С. А., **49**, 6308 (1955).
 69. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2680751; С. А., **49**, 6308 (1955).
 70. G. E. Tabet, Ам. пат. 2565463; С. А., **46**, 2578 (1952).
 71. I. Wender, S. Friedman, A. W. Steiner, R. B. Anderson, Chem. a. Ind., **1958**, 1694.
 72. H. W. Sternberg, I. Wender, Proc of Int. Conf. on Coordin. Chem., Chem. Soc. Spec. Publ. No 13, p. 35 (1959).
 73. W. F. Gresham, R. E. Brooks, Ам. пат. 2497303; С. А., **44**, 4492 (1950).
 74. G. Schiller, Пат. ФРГ 953605; С. А., **53**, 11226 (1959).
 75. L. Kirch, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3597 (1959).
 76. V. L. Hughes, I. Kirshenbaum, Ind. Eng. Chem., **49**, 1999 (1957).
 77. A. R. Martin, Chem. a. Ind., **1954**, 1536.
 78. G. Natta, R. Ercoli, Chim. e. ind. (Milan), **34**, 503 (1952).
 79. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, Там же, **37**, 6 (1955).
 80. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4049 (1954).
 81. G. Natta, P. Pino, E. Beati, Chim. et ind. (Milan), **31**, 111 (1949).
 82. G. Natta, P. Pino, E. Beati, Chim. et ind. (Paris), **63**, 464 (1950).
 83. P. Pino, R. Ercoli, F. Calderazzo, Chim. e. ind. (Milan), **37**, 782 (1955).
 84. S. Metlin, I. Wender, H. W. Sternberg, Nature, **183**, 457 (1959).
 85. D. S. Breslow, R. F. Heck, Chem. a. Ind., **1960**, 467.
 86. M. Orchin, L. Kirch, I. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5450 (1956).
 87. I. Wender, H. H. Storch, M. Orchin, Там же, **75**, 3041 (1953).
 88. R. Iwanaga, I. Fujii, H. Wakamatsu, T. Yoshida, J. Kato, Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 960, 1754 (1960).
 89. R. Iwanaga, I. Mori, T. Yoshida, Япон. пат. 8177; С. А., **52**, 14661 (1958).
 90. J. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg, H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5401 (1956).
 91. A. Asinger, O. Berg, Ber., **88**, 445 (1955).
 92. A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, T. Van Bavel, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **67**, 298 (1948).
 93. O. Roelen, Ам. пат. 2327066; С. А., **38**, 550 (1944).
 94. H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, Ам. пат. 2694735; С. А., **49**, 15947 (1955).
 95. H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3051 (1949).
 96. Англ. пат. 760409; С. А., **51**, 10562 (1957).
 97. P. L. Barrich, Ам. пат. 2542747; С. А., **46**, 7584 (1951).
 98. S. K. Bhattacharyya, B. C. Subba Rao, J. Sci. Ind. Research (India), **11B**, 80 (1952).
 99. Англ. пат. 614010; С. А., **43**, 4685 (1949).
 100. W. F. Gresham, R. E. Brooks, W. M. Bruner, Ам. пат. 2549454; С. А., **44**, 8552 (1951).
 101. A. Niwa, Y. Kikuchi, S. Kamimura, M. Onishi, Япон. пат. 1107; С. А., **52**, 4680 (1958).
 102. H. J. Pistor, W. Kolsch, E. Eckert, Пат. ФРГ 921935; С. А., **53**, 223 (1959).
 103. J. H. Staib, W. R. T. Guyer, O. C. Slotterbeck, Ам. пат. 2864864; С. А., **53**, 9063 (1959).
 104. W. F. Gresham, Англ. пат. 638754; С. А., **44**, 9473 (1950).
 105. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, Итал. пат. 516716; С. А., **52**, 1221 (1958).
 106. W. Repp, H. Friederich, Пат. ФРГ 894403; С. А., **50**, 16830 (1956).
 107. R. C. Schreyer, Ам. пат. 2564130; С. А., **47**, 142 (1953).
 108. I. Wender, J. Feldman, S. Metlin, B. H. Gwynn, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5760 (1955).
 109. Англ. пат. 683267; С. А., **48**, 1422 (1954).
 110. H. Haubner, W. Hagen, Пат. ФРГ 945685; С. А., **52**, 16202 (1958).
 111. H. Haubner, W. Hagen, Пат. ФРГ 964857; С. А., **53**, 14005 (1959).
 112. H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc., **70**, 383 (1948).
 113. I. Wender, R. Levine, M. Orchin, Там же, **72**, 4375 (1950).
 114. H. Adkins, J. L. R. Williams, J. Org. Chem., **17**, 980 (1952).
 115. B. H. Gwynn, Ам. пат. 2748168; С. А., **51**, 1247 (1957).
 116. A. W. C. Taylor, Англ. пат. 798541; С. А., **53**, 2089 (1959).
 117. J. Habeshow, L. S. Thorpes, Англ. пат. 702195; С. А., **49**, 5513 (1955).

118. A. W. Taylor, S. A. Lamb, Англ. пат. 684673; C. A., **48**, 1421 (1954).
119. G. Natta, E. Beati, Англ. пат. 646424; C. A., **45**, 5714 (1951).
120. C. Bordensca, W. A. Lazier, Ам. пат. 2584539; C. A., **46**, 8678 (1952).
121. J. C. Lo Cicero, R. T. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2094 (1952).
122. G. Natta, P. Pino, Chim. et ind. (Milan), **31**, 109 (1949).
123. Англ. пат. 779241; C. A., **52**, 1224 (1958).
124. Англ. пат. 750144, 765742; C. A., **51**, 9680, 12970 (1957).
125. Англ. пат. 728913; C. A., **50**, 7852 (1956).
126. A. L. Nussbaum, T. L. Popper, E. P. Oliveto, S. Friedman, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1228 (1959).
127. P. T. Beal, M. A. Rebenstorff, J. T. Pike, Там же, **81**, 1231 (1959).
128. J. Stewart, J. H. Staib, F. Knoth, Ам. пат. 2810748; C. A., **52**, 3857 (1958).
129. C. A. Burkhardt, D. T. Hurd, Ам. пат. 2588083; J. Org. Chem., **17**, 1107 (1952).
130. W. E. Parham, H. E. Holmquist, J. Am. Chem. Soc., **73**, 913 (1951).
131. J. Habeshaw, C. J. Geach, Англ. пат. 702206; C. A., **49**, 5514 (1955).
132. J. Habeshaw, R. W. Rae, Англ. пат. 702201; C. A., **49**, 5514 (1955).
133. H. Uchida, K. Baudo, Bull. Chem. Soc. Japan., **29**, 953 (1956).
134. H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, Ам. пат. 2610203; C. A., **47**, 5960 (1953).
135. K. Ohashi, S. Suzuki, Kôgyô Kagaku Zasshi, **56**, 792 (1953).
136. P. Pino, F. Piacenti, E. Miantica, Chem. e. ind. (Milan), **38**, 34 (1956).
137. C. Bordensca, Ам. пат. 2790006; C. A., **51**, 14786 (1957).
138. P. Pino, R. Ercoli, Ricerca Sci., **23**, 1231 (1953).
139. J. T. Shaw, F. T. Ryson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2538 (1956).
140. G. R. Burns, Там же, **77**, 6615 (1955).
141. I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, Science, **113**, 206 (1951).
142. K. H. Ziesecke, Brennstoff-Chem., **33**, 385 (1952).
143. I. Wender, R. Levine, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4160 (1949).
144. H. Kroper, H. Hauber, W. Hagen, Пат. ФРГ 921936; C. A., **53**, 222 (1959).
145. K. Monkemeyer, Ам. пат. 2770625; C. A., **51**, 5817 (1957).
146. I. Wender, S. Metlin, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2656, 5704 (1951).
147. I. Wender, H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin, Там же, **74**, 4079 (1952).
148. H. Greenfield, J. H. Wotiz, I. Wender, J. Org. Chem., **22**, 542 (1957).
149. W. Reppe, R. Vetter, Ann., **582**, 133 (1953).
150. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5704 (1956).
151. H. W. R. Reed, P. O. Lenel, Англ. пат. 794067; C. A., **53**, 218 (1959).
152. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6116 (1957).
153. J. R. Case, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1960**, 4632.
154. P. T. Lansbury, R. W. Meschke, J. Org. Chem., **24**, 104 (1959).
155. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., **60**, 194 (1956).
156. R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1266 (1959).
157. W. Hubel, E. H. Braye, J. Inorg. and Nuclear Chem., **10**, 250 (1959).
158. N. G. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5307 (1959).
159. E. Weiss, W. Hubel, J. Inorg. and Nuclear Chem., **11**, 43 (1959).
160. W. Hubel, E. Weiss, Chem. a. Ind., **1959**, 703.
161. E. R. H. Jones, P. C. Wailes, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1955**, 4021.
162. J. R. Leto, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2970 (1959).
163. G. N. Schrauzer, Chem. a. Ind., **1958**, 1404.
164. R. Markby, H. W. Sternberg, I. Wender, Там же, **1959**, 1381.
165. H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1069 (1958).
166. W. Hieber L. Schuster, Ztschr. anorg. Chem., **287**, 214 (1956).
167. W. Hieber, H. Heusinger, J. Inorg. and Nuclear Chem., **4**, 179 (1957).
168. H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3148 (1953).
169. W. Hieber, N. Kahlen, Ber., **91**, 2223 (1958).
170. H. J. Passino, Ам. пат. 2675301; C. A., **48**, 9636 (1954); Ам. пат. 2717201; C. A., **50**, 2131 (1955).
171. H. J. Sampson, Ам. пат. 2589289; C. A., **46**, 11234 (1952).
172. H. J. Sampson, Ам. пат. 2589290; C. A., **46**, 11234 (1952).
173. S. Horrie, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 499 (1958); C. A., **54**, 4607 (1960).
174. S. Horiie, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 88 (1960).
175. S. Murahashi, S. Horiie, Ann. Rep. Sci. Works, Fac. Sci. Osaka Univ., **7**, 89 (1959).
176. S. Murahashi, S. Horiie, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 78 (1960).
177. A. Rosenthal, R. F. Astbury, A. Hubscher, J. Org. Chem., **25**, 1037 (1960).
178. G. Albanesi, M. Tovaglieri, Chem. e. ind. (Milan), **41**, 189 (1959).
179. H. E. Holmquist, Ам. пат. 2835710; C. A., **53**, 3064 (1959).
180. J. C. Sauer, R. D. Cramer, V. A. Engelhardt, T. A. Ford, H. E. Holmquist, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3677 (1959).
181. J. C. Sauer, B. W. Hawk, R. T. Stiehl, Там же, **81**, 693 (1959).

182. S. Murahashi, Там же, **77**, 6403 (1955).
183. S. Murahashi, S. Horiie, T. Jo, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 81 (1960).
184. S. Murahashi, S. Horiie, T. Jo, Япон. пат. 9586; C. A., **54**, 7655 (1960).
185. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2841591; C. A., **52**, 20197 (1958).
186. S. Murahashi, S. Horiie, T. Jo, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 72 (1958); C. A.
54, 5558 (1960).
187. S. Murahashi, S. Horiie, T. Jo, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 75 (1958); C. A.
54, 5559 (1960).
188. A. Rosenthal, J. P. O'Donnell, Can. J. Chem., **38**, 457 (1960).
189. A. Rosenthal, A. Hubacher, J. Org. Chem., **25**, 1562 (1960).
190. A. Rosenthal, Can. J. Chem., **38**, 2025 (1960).
191. S. Murahashi, S. Horiie, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4816 (1956).
192. S. Murahashi, S. Horiie, Япон. пат. 3366; C. A., **54**, 14193 (1960).
193. S. Murahashi, S. Horiie, Япон. пат. 2319; C. A., **54**, 11061 (1960).
194. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2769003; C. A., **51**, 7412 (1957).
195. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, J. Org. Chem., **22**, 598
(1957).
196. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 750 (1960).
197. G. Booth, J. Chatt, Proc. Chem. Soc., **1961**, 67.
198. F. Basolo, A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc., **83**, 520 (1961).
199. L. S. Meriwether, M. L. Fiene, Там же, **81**, 4200 (1959).
200. H. W. Thompson, A. P. Garratt, J. Chem. Soc., **1934**, 524, 1822.
201. O. S. Mills, G. Robinson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 156.
-