

УДК 547.257:541.128.12

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

***К. В. Берд***

## **ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1304
II. $\alpha,\beta$ -Ненасыщенные карбоновые кислоты	1305
III. Алленовые кислоты	1308
IV. Маленовые 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 — Тропша<sup>1</sup> по превращению водяного газа в углеводороды известен с 1925 г., его связь с образованием карбониллов металлов не была сразу признана, и большинство первых работ по применению карбониллов металлов для органических синтезов выполнено Релле с сотрудниками во время второй мировой войны<sup>2,3</sup>. 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<sup>4-7</sup>. До недавнего времени применение карбониллов 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<sup>8,9</sup>.

Цель данного обзора — суммирование современных знаний о применении карбониллов переходных металлов в синтезе органических соединений, в которых включена одна или более молекул окиси углерода. Здесь не рассматриваются вопросы химии карбониллов 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. $\alpha$ , $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Основная реакция — это экзотермическое превращение ацетилен в акриловую кислоту при его взаимодействии с карбонил никеля при  $40^\circ$  в водно-кислотной среде. Реакция может быть проведена со стехиометрическим количеством карбонила никеля или каталитически, с образованием карбонила никеля *in situ* из окиси углерода и соли никеля. Последняя реакция обычно протекает при  $150^\circ$  и 30 атм. При применении пентакарбонила железа<sup>10</sup> выходы ( $\sim 28\%$ ), намного ниже, чем с карбонил никеля (обычно выше  $50\%$ ).

Успешно применялись самые различные растворители, в том числе первичные, вторичные и третичные спирты, ацетон, метилэтилкетон, диоксан, тетрагидрофуран, этилацетат, пиридин и анизол<sup>11</sup>. 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<sup>12, 13</sup>. В условиях реакции в присутствии соответствующих спиртов или тиолов могут быть получены различные эфиры, а в присутствии аминов — амиды<sup>10</sup>.

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 неэффективна<sup>11</sup>. Суммарная стехиометрия реакции карбоксилирования<sup>11</sup> соответствует отношению ацетилен: карбонил никеля:  $\alpha$ -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 ацетилен при  $40^\circ$  и для дифенилацетилен при  $75^\circ$ . Условия реакции карбоксилирования и ее скорость зависят от характера исходного ацетилен. Заместители можно разделить на два класса: А — облегчающие карбоксилирование: алкил, арил,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{CHROOCCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2)_4-$   $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и Б — затрудняющие карбоксилирование: Н,  $-\text{CHROH}$ ,  $-\text{CR}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CR}_2\text{OOCCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $-\text{COCH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Таким образом, если в ацетиленовом соединении  $\text{XC}\equiv\text{CY}$  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  $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$ , реагирует гладко.

В общем, присоединение элементов муравьиной кислоты ( $\text{H}-\text{COOH}$ ) происходит всегда в *цис*-положение и по правилу Марковникова<sup>14</sup> (см. табл. 1). Только в трех случаях (фенилацетилен, фенилпропин-1 и нонин-1) образуются продукты присоединения против правила Марковникова и с малыми выходами<sup>10</sup>. Эта реакция карбоксилирования пригодна, в частности, для синтеза  $\alpha$ -метиленовых кислот, например антибиотика  $\alpha$ -метиленбутиролактона<sup>15</sup>:

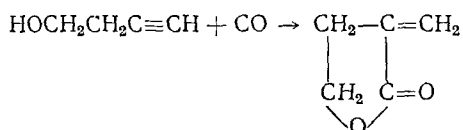


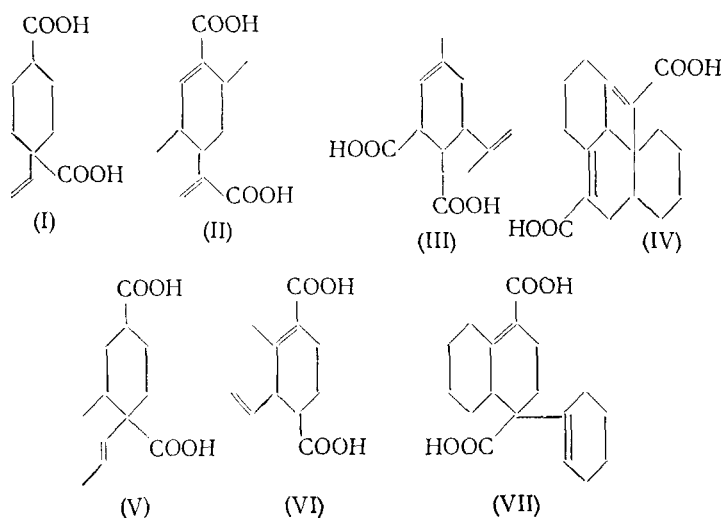
ТАБЛИЦА 1

## 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	$\alpha$ -Метилакриловая кислота	50	17
Гексин-1	Гексен-1-карбоновая-2 кислота	35	15,17
Октин-1	Октен-1-карбоновая-2 кислота	20	10
Нонин-2	$\alpha$ -Гексил- $\beta$ -метилакриловая и $\alpha$ -метил- $\beta$ -гексилакриловая кислоты	32,5	10
Децин-5	Децен-5-карбоновая-5 кислота	52	14
Фенилацетилен	Атроповая кислота и следы корич- ной кислоты]	48	10,15
1-Фенилпропин	$\alpha$ -Метилкоричная и $\alpha$ -фенилкротоно- вая кислоты	54	10
Дифенилацетилен	$\alpha$ -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-кар- боновой-2 кислоты	7,4	15
1-Этинил-циклогексил ацетат	$\alpha$ -(1-ацетокснициклогексил)-акрило- вая кислота	3,5	15
Ацетат 1-фенилпропин-2-ола-1	3-Ацетокси-3-фенилпропен-1-карбо- новая-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-кар- боновая-2-кислота	30	14
Октин-3-он-2	2-Кетоктен-3-карбоновая-4 кислота	40	14

Ацетиленовые соединения	Продукт реакции	Выход, %	Ссылка на литературу
Пентин-4-ол-1	Лактон 5-оксипентен-1-карбоновой-2 кислоты	21	15
Этилпропионат	Реакция не идет	—	19
Пропионат натрия	<i>Транс-транс</i> -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	$\alpha$ - <i>n</i> -Бутил-3-карбэтоксинакриловая кислота	37	14, 19
Гептин-6-овая кислота	<i>n</i> -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 пиридином<sup>18</sup>. Образующиеся вначале диеновые кислоты быстро димеризуются с образованием продукта (I) из винилацетилена<sup>10, 17</sup>, (II) из пентен-3-ина-1<sup>18</sup>, (III) из 3-метилбутен-3-ина-1<sup>20</sup> и (IV) из циклогексен-1-илацетилена<sup>18</sup>. Соединение I, известное как миканециновая кислота<sup>21</sup>, было выделено при щелочном гидролизе галоида саррацина. По-видимому, соединениям II, III и IV следует приписать формулы V, VI и соответственно, VII.

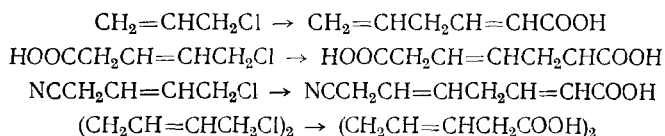


Попытки карбоксилировать диацетилены не привели к положительным результатам<sup>14</sup>.

Была изучена возможность применения этой реакции к галоидацетиленам<sup>18</sup>. 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  $\alpha$ -галоидацетиленами дело обстоит сложнее: в этом случае

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

При карбоксилровании ацетиленов в присутствии хлористого аллила (вместо кислоты) получают 2,5-диеновую кислоту<sup>22</sup>:



Карбоксилирование дифенилацетилена хотя и с более низкими выходами осуществлено также в щелочных условиях в присутствии карбонила никеля в растворе едкого натра в метаноле при комнатной температуре. Получены *транс*- $\alpha$ -фенилкоричная кислота с выходом 30% и 1,2,3,4-тетрафенилбутадие-1,3 с выходом 58%<sup>23</sup>.

Метилметакрилат получен карбонилированием аллена с применением карбониллов железа или рутения в метаноле при 130—225° и давлении окиси углерода 300—1000 атм. Другими продуктами были метиловы эфиры 2-метилен-3,3-диметилглутаровой и 3-метилен-1-метилциклобутанкарбоновой кислот<sup>24</sup>.

### III. АЛЛЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В предыдущем разделе уже упоминалось об образовании алленовых кислот при реакции  $\alpha$ -галогидоацетиленов с карбонилем никеля в водной среде. Образуются также ангидриды замещенных малеиновых кислот и кетоны<sup>25</sup>, выходы которых снижаются, если исходить из  $\alpha$ -хлорацетиленов (табл. 2). Присутствие кислоты не существенно для этой реакции,

ТАБЛИЦА 2

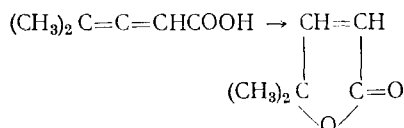
Получение алленовых кислот

Ацетиленовые соединения	Алленовая кислота *	Выход **, %	Ссылки на литературу
3-Хлорпропин-1	Бутадиен-1,3-овая кислота	6	26,27
3-Хлорбутин-1	Пентадиен-2,3-овая кислота	10	26
1-Хлорбутин-2	2-Метилбутадиен-2,3-овая кислота	15	25
3-Хлор-3-метилбутин-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

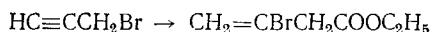
\* В некоторых случаях кислота частично получалась в виде этилового эфира.

\*\* Суммарный выход кислоты и эфира.

и стехиометрическое отношение карбонил никеля :  $\alpha$ -хлорацетилен : хлорид-ион : алленовая кислота равно примерно 2 : 2 : 2 : 1<sup>26</sup>. В присутствии минеральных кислот, например соляной, алленовые кислоты превращаются в лактоны

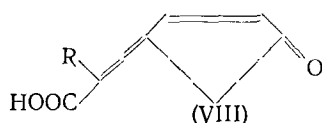


Истинная ориентация продукта зависит от электронных и стерических факторов. Первоначальная перегруппировка  $\alpha$ -хлорацетилена в хлораллен исключается, как это видно из сравнительного поведения  $(\text{CH}_3)_2\text{CClC}\equiv\text{CH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCl}$  в одинаковых условиях реакции<sup>26</sup>. Хлораллен не реагировал. Интересные результаты были получены при реакции бромистого и хлористого пропаргила с карбонилем никеля в этаноле при 70°<sup>27</sup>.



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

Если применить другие  $\alpha$ -галогид- 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 карбоксилровании 1-замещенного гептина-2 получены следующие продукты<sup>25</sup>.

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

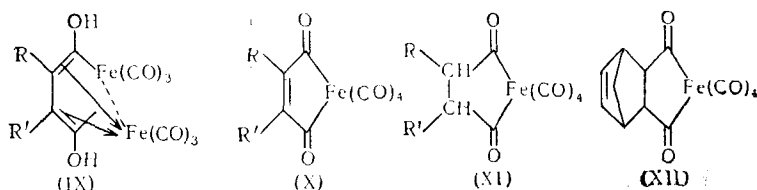
Возможно, что малые количества ангидрида метилбутилмалеиновой кислоты остались незамеченными. При карбоксилровании 1-галогидбутина-2 найдены все три продукта<sup>25</sup>.

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

#### IV. МАЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Малеиновые ангидриды могут быть получены не только способами, описанными выше, но и реакцией ацетиленовых соединений с карбонилем железа в водной щелочи. Первоначальный продукт — комплекс структуры (IX)<sup>28</sup>; в случае ацетилена образуется также некоторое количество этилена и водорода<sup>29</sup>. При окислении IX, где R = R' = CH<sub>3</sub> железосинеродистым калием<sup>30</sup> или азотной кислотой<sup>31</sup> получается малеиновый ангидрид. IX может быть превращен в X окислением хлорным железом, что и было осуществлено при R = H; R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

$C_6H_5$  и при  $R=R'=H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ .  $X(R=R'=H)$  восстанавливается цинком и уксусной кислотой в дигидро-комплекс **XI**, который может быть затем окислен в янтарную кислоту<sup>31</sup>. 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 дифенилциклопропенона с  $Fe_2(CO)_9$ <sup>32</sup>.



## V. НАСЫЩЕННЫЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Кислоты этого типа образуются при реакции олефинов с карбонилем 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 атм. Однако олефины с высокой реакционной способностью, такие,

ТАБЛИЦА 3

Карбоксилирование олефинов

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Этилен	Пропионовая кислота <sup>1</sup>	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-Этилгептановая кислота	60	40
Додцен-1	2-Метилдодекановая и тридекановая кислоты	28	40
Октадецен-1	2-Метилоктадекановая кислота	67	40
Циклогексен	Циклогексанкарбоновая кислота	78	16, 34, 39, 40
Циклооктен	Циклооктанкарбоновая кислота	31	42
Циклооктатетраен	Циклооктанкарбоновая кислота	51	42
Бицикло[2, 2, 1]гептен	Бицикло[2, 2, 1]гептанкарбоновая-2 кислота	80	12
Бицикло[2, 2, 1]гептадиен	Бицикло[2, 2, 1]гептен-5-карбоновая-2 кислота	80	12
Карвоментен	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
Ундециленовая кислота	Декандикарбоновая-1,10 кислота	44	16, 40
Бутен-3-он-2	Левулиновая и 2-метилацетоксусная кислоты	—	40
Дигидрофуран	Тетрагидрофуранкарбоновая кислота	—	40

## 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	$\alpha$ -Метилмасляная кислота	47	35, 45
Бутанол-2	$\alpha$ -Метилмасляная кислота	30	35
Трет.-бутиловый спирт	Изовалериановая и триметилуксусная кислоты (9:1)	57	44
Пентанол-1	$\alpha$ -Метилвалериановая кислота	16	35
Неопентильовый 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-Метилоктановая кислота	30	35
Октанол-2	2-Метилоктановая 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	Декагидронафтоиновые-1 и -2 кислоты	77	35
2-Фенилэтанол	Этилбензол	12	35
3-Фенилпропанол	<i>n</i> -Пропилбензол	40	35
4-Фенилбутанол	<i>n</i> -Бутилбензол	40	35
Этандиол-1, 2	Янтарная кислота	—	44
Бутандиол-1, 3	Адипиновая и $\alpha$ -метилглутаровая кислоты (2:3)	12, 5	44
Бутандиол-1, 4	Адипиновая кислота	70	2, 44
Пентандиол-1, 5	Пимелиновая кислота	—	44
	$\alpha$ -Метилвалериановая кислота	10	35
Гександиол-1, 6	Пробковая кислота	—	44
	2-Метилгексановая кислота	30	35
Декандиол-1, 10	Декандикарбоновая-1, 10 кислота	54	44
Додекандиол-1, 12	Додекандикарбоновая-1, 12 кислота	57	44
Тетрадекандиол-1, 14	Тетрадекандикарбоновая-1, 14 кислота	62	44

как бицикло [2,2,1]-гептены, реагируют в «ацетиленовых» условиях<sup>12</sup>. 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 диэтилкетона<sup>33</sup>. Была изучена кинетика карбоксилирования циклогексена с применением  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>34</sup>. 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 концентрации кобальта, но менее, чем пропорционально.



## Карбоксилирование циклических простых эфиров и лактонов

Исходное соединение	Катализатор	Продукты реакции	Ссылки на литературу
Тетрагидрофуран	Никель	Адипиновая кислота (46%), валериановая кислота и валеролактон (37%), $\alpha$ -метил-глутаровая и $\alpha$ -этилянтарная кислоты и $\alpha$ - и $\gamma$ -бутиролактоны	49
Тетрагидрофуран	Кобальт	Валеролактон, $C_5$ и $C_6$ -дио́лы, 2-оксиметил-тетрагидропиран	49
Тетрагидрофуран	Никель, платина	46% $\alpha$ -Метилмасляной и 3% адипиновой кислот	50
Валеролактон	Никель	Адипиновая и валериановая кислоты	49
$\alpha$ -Метилбутиролактон	Никель	$\alpha$ -Метилглутаровая кислота	49
Бутиролактон	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°<sup>35</sup>. 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<sup>40, 46, 47</sup>, тиозфиры<sup>40, 47</sup>, амиды<sup>40, 46–48</sup> или ангидриды<sup>36, 37, 40</sup>, 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 карбонилем никеля при комнатной температуре приводит к образованию аллилкарбоновых кислот<sup>22</sup>. Так, хлористый аллил превращается в бутен-3-овую кислоту, хлористый кротил — в пентен-3-овую кислоту и 1-хлор-4-цианбутен-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 кислоты<sup>52</sup> или — в присутствии анилина — ее дианилида<sup>53</sup>. Другими продуктами в уменьшающихся количествах были: метиловый эфир акриловой кислоты, диметиловый эфир фумаровой кислоты, диметиловый эфир  $\alpha$ -карбметоксиантарной кислоты, циклопентен-2-он, диметиловый эфир  $\gamma$ -оксопимелиновой кислоты, метиловый эфир  $\gamma$ -оксогексановой кислоты, диметиловый эфир *транс-транс*-муконовой кислоты, диметиловый эфир буден-2-дикарбоновой-1,4-кислоты и циклопентанон<sup>54, 55</sup>. Диметиловый эфир ян-

тарной кислоты образуется, по-видимому, не через метилакрилат, так как реакция протекает слишком медленно<sup>56</sup>. 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  $\gamma,\gamma$ -дизетоксимасляной кислоты<sup>57, 58</sup>.

## VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Превращение галоидных арилов в ароматические карбоновые кислоты при помощи карбониллов металлов привлекло внимание как путь к синтезу промышленно важной терефталевой кислоты. При обработке галоидного арила карбониллом никеля, водной кислотой и СО при  $\sim 300^\circ$  и  $\sim 600$  атм СО получается соответствующая бензойная кислота с выходом  $\sim 30\%$  (табл. 6). Помимо карбонила никеля были также применены карбонилы железа<sup>59</sup> и кобальта<sup>59, 60</sup>. Был взят патент на

ТАБЛИЦА 6

Получение ароматических кислот и их производных

Исходное соединение	Продукт реакции	Ссылки на литературу
Хлорбензол	Метилловый 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	Метилловые 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 бензолдиазония	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-Дибензоиланилин	N-Фенилфталимид	68
Бромбензол	Фталевый ангидрид	69
<i>o</i> -Бромтолуол	3-Метилфталевый ангидрид	69
4-Бромфенил	4-Фенилфталевый ангидрид	69
1-Хлорнафталин	1,8-Нафтойный ангидрид	69

карбоксилирование арилгалогенидов в присутствии медно-цинкового катализатора<sup>61</sup>, но неизвестно, образуется ли промежуточно в этом случае карбонил металла.

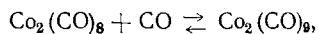
Применен ряд разновидностей общей методики. Так, соответствующие сложные эфиры были получены в среде безводного спирта<sup>62, 63</sup> или низшего сложного эфира, например метилформиата<sup>62, 64</sup>. Амиды или нитрилы получают в присутствии формамида, мочевины или оксиамида<sup>65</sup>. При применении фтористого натрия в безводной среде образуется фторангидрид ароматической кислоты<sup>66</sup>. Тот же продукт получается при обработке фторбората арилдiazония карбониллом никеля в безводном спирте, насыщенном хлористым водородом<sup>67</sup>. Реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении; если вместо карбонила никеля применяют СО, необходимо давление до 1000 атм.

Здесь следует упомянуть диспропорционирование бензойных ангидридов во фталевые ангидриды и бензол при 100 атм СО и нагревании с карбонилем никеля при 325° (табл. 6). Указывается, что выходы колеблются от 6 до 70%<sup>68, 69</sup>. Аналогично N,N'-дibenзоиланилин диспропорционируется в N-фенилфталимид и бензол<sup>68</sup>. Можно проводить одновременно карбоксилирование и диспропорционирование, если присутствует карбонат щелочного металла<sup>69</sup>. Карбонильная группа во фталевом ангидриде обменивается с C<sup>14</sup>O в присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub><sup>71</sup> или Ni(CO)<sub>4</sub> (<sup>72</sup>, стр. 37). Фталевый ангидрид при обработке водородом и карбонилем никеля количественно превращается в бензойную кислоту<sup>71</sup>.

## VII. АЛЬДЕГИДЫ И СПИРТЫ

Реакцию олефина с синтез-газом, т. е. смесью СО и Н<sub>2</sub>, с образованием альдегидов часто называют оксо-синтезом. Ввиду того, что реакцию можно представить как присоединение элементов формальдегида (Н—СНО) к двойной связи, ее называют также реакцией гидроформилирования. Поскольку первичными продуктами таких реакций являются альдегиды, название гидроформилирование предпочтительнее. Обычно применяют Со-катализатор в виде дикобальтоктакарбонила, соли кобальта или восстановленного металла. Fe- и Ni-катализаторы также указаны в патентах<sup>45, 73</sup>, но оба неактивны в обычных условиях. Rh- и Ir-катализаторы также рекомендуются, причем указывается, что реакция идет при более низкой температуре, чем с Со-катализатором<sup>74</sup>. Это вполне возможно, так как оба металла образуют карбонилгидриды, аналогичные карбонилгидриду кобальта, который теперь рассматривают как промежуточный продукт в реакции гидроформилирования<sup>75</sup>. Обычно применяют температуру 100—120°, так как при более высокой температуре (150—180°) происходит восстановление альдегида в первичный спирт. Давление смеси СО+Н<sub>2</sub> обычно составляет 200—300 атм.

Оптимальные условия были найдены путем подробного изучения кинетики реакции гидроформилирования<sup>76—83</sup>. Первая стадия — это образование гидрокарбонила кобальта. Дикобальтоктакарбонил превращается быстрее других кобальтовых катализаторов и скорость реакции возрастает в ходе процесса. Гидрокарбонил кобальта реагирует с олефином с образованием альдегида и Со<sub>2</sub>(СО)<sub>8</sub>. 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 Н<sub>2</sub> постоянно, скорость реакции максимальна при парциальном давлении СО 8—12 атм. При более высоком давлении СО скорость меньше, вероятно, в результате конкурирующей реакции СО с Со<sub>2</sub>(СО)<sub>8</sub><sup>84</sup>



которая способствует понижению концентрации гидрокарбонила кобальта. Поскольку олефины реагируют с гидрокарбонилем кобальта при комнатной температуре и атмосферном давлении<sup>75, 76, 85—87</sup>, а последний может образоваться из Со<sub>2</sub>(СО)<sub>8</sub> 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 оснований<sup>88</sup>. Пиридин и его гомологи, за исключением 2,6-лутидина, особенно эффективны<sup>89</sup>, тогда как первичные и вторичные амины значительно менее эффективны, а третичные амины почти тормозят реакцию. Изменение реакционной среды мало влияет на

скорость реакции<sup>90</sup>. 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:  $\alpha$ -олефины нормального строения > олефины нормального строения с внутренней двойной связью > олефины с разветвленной цепью<sup>90</sup>. Это влияние тем больше, чем ближе разветвление к двойной связи. В ряду циклических олефинов скорость реакции наименьшая у циклогексена, и по активности циклоолефины располагаются в ряд: циклопентен > циклогексен < циклопентен > циклооктен. Смещение двойной связи, которое идет под действием  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , происходит редко и только при температуре выше  $150^\circ$ <sup>91</sup>. Эта реакция, однако, протекает интенсивно, если применить, как в более ранних работах<sup>92, 93</sup>, 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 реакции<sup>76</sup>, 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 воды<sup>94</sup>, вероятно, обусловлено частичным торможением альдольной конденсации. Чтобы ослабить побочные реакции, часто добавляют спирты или ортомуравьиные 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 альдегиды<sup>114</sup>, вероятно, с промежуточным образованием ненасыщенного альдегида, который восстанавливается в условиях гидроформилирования<sup>95, 113</sup>. Ненасыщенные кислоты и сложные эфиры, однако, обычно гидроформилируются при  $\beta$ -углеродном атоме. Коричноэтиловый эфир является исключением, давая дигидрокориичный эфир. Это затруднение с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными альдегидами можно обойти, превращая их сначала в ацетали<sup>52, 131, 132</sup>. Фуран превращается в условиях гидроформилирования в тетрагидрофуриловый спирт, а 2,5-диметилфуран — в 2,5-диметил-3-тетрагидрофуриловый спирт<sup>113</sup>. При попытках гидроформилировать индолы получены только с низким выходом дигидроиндолы<sup>139</sup>, а из пиридина получена смесь N-метил- и N-формилпиперидинов<sup>138</sup>.

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 этанол и уксусную кислоту, в которых весь  $\text{C}^{14}$  находится в C2, и пропионовый альдегид, в котором  $\text{C}^{14}$  поровну распределен между C2 и C3<sup>140</sup>. В случае пинакона реакция частично протекает через пинаколиновую перегруппировку с последующим восстановлением в пинаколиновый спирт<sup>146</sup>. Другие часто встречающиеся продукты — эфиры муравьиной кислоты и углеводороды; например, метиловый спирт, помимо уже упомянутых продуктов, дает также метилформиат и метан<sup>141</sup>. 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 неопентильовый спирт (1%)	48	92, 97, 108
	Изовалериановый альдегид	90	53, 83, 109—111
Пентен-1	Гексанол, 3-метилпентанол, 2-этилбутанол (5:4:1)	—	92
Пентен-2	Альдегиды C <sub>6</sub>	75	95, 112
2-Метилбутен-1	β-Метилвалериановый альдегид, 4-Метилпентанол, 3-метилпентанол, 2,3-диметилбутанол (11:9:1)	53	95
3-Метилбутен-1	Такие же продукты, как из 2-метилбутена-1	—	92
2-Метилбутен-2	4-Метилпентанол, 3-метилпентанол, 2,3-диметилбутанол (11:9:1)	—	92
Гексен-1	Гептиловый альдегид и 2-метилгексиловый альдегид (1:1)	64	83, 95, 113
	2-Метилгексанол (17%) и гептанол-1 (29%)	46	92, 113
2-Метилпентен-3	5-Метилгексанол, 3-метилгексанол, 2,4-метилпентанол (4:3:3)	—	92
2-Этилбутен-1	β-Этилвалериановый альдегид	55	95
2,3-Диметилбутен-1	3,4-Диметилпентаналь	45	114
	3,4-Диметилпентанол	—	92
2,3-Диметилбутен-2	3-4-Диметилпентанол	—	92
3,3-Диметилбутен-1	4,4-Диметилпентанол	—	92
Гептены	Гептиловый альдегид	66	115, 116
Октен-1	Альдегиды C <sub>9</sub>	13	113
	Спирты C <sub>9</sub>	61	113
Диизобутилен	3,5,5-Триметилгексанол	60	92, 117, 118
«Ди-п-бутен»	3-Этилгептанол	—	116
2-Этилгексен-1	Альдегиды C <sub>9</sub>	23	105
Октадецен-1	Альдегиды C <sub>19</sub>	54	95, 119
Циклопентен	Циклопентанальдегид	65	95
	Циклопентилкарбинол	—	92
Циклогексен	Циклогексанальдегид	80	52, 53, 99, 100, 105
	Циклогексилкарбинол	—	92
Циклооктен	Циклооктилкарбинол	—	42
Окталины	Альдегиды C <sub>11</sub>	32	95
9-Окталин	Реакция не идет	—	95
Лимонен	β-(4-Метилциклогексен-2-ил-1)-масляный альдегид и небольшое количество β-(4-метилциклогексил) — масляного альдегида	33	120
Камфен	Гомоизокамфенилальдегид	68	121
α-Пинен	2- или 3-Формил-2,6,6'-триметилбицикло [3,1,1] гептан	—	52, 122
Дигидродициклопентадиен	Трицикло [5,2,1,0 <sup>2,6</sup> ] дека-4-метилол	90	123

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Дициклопентадиен	Альдегид $C_{11}$ и диальдегид $C_{12}$	—	124
	Спирт $C_{11}$ и диол $C_{12}$	—	125
3β, 20β-Диоксипрегнен-5	6-α-Оксиметилаллопрегнан-3-β, 20 β-диол	58	126
3β-Ацетоксипрегнен-5-он-20	3-β-Ацетокси-6-α-оксиметил-5-α-прег- нанон-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 $C_9$ Гликоли $C_{10}$ и 3- и 4-этилцикло- гексилкарбинолы	—	99, 128
		—	125
Винилацетат	α-Ацетоксипропионовый альдегид (30%) и β-ацетоксипропионовый альдегид (22%)	52	73, 95
Метилвиниловый эфир	β-Метилксипропионовый альдегид	—	73
Бутилвиниловый эфир	α-Бутоксипропионовый альдегид	31	95
Винилтриметилсилан	α- и β-триметилсилпропионовые 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
Металлиацетат	γ-Ацетокси-β-метилмасляный аль- дегид	64	130
Аллилтриметилсилан	Триметилсилмасляный альдегид	6	129
Акролеин	Пропионовый альдегид	—	95
Диэтилацеталь акролеина	Образуются альдегиды; не выделены	—	95
4-Метил-2-винил- <i>m</i> -диоксан	2-(2'-Формилэтил)-4-метил- <i>m</i> -диоксан	28	131
1,1-Диацетоксипропен-1	1,1-Диацетат янтарного альдегида	75	95
Кротоновый альдегид	Масляный альдегид	—	95
Диацеталь кротонового альдегида	Монодиэтилацеталь метилантар- ного альдегида	50	52
Циклогексен-1-ил-3-альдегид	Циклогександиальдегид	24	132
Диэтилацеталь циклогексен-1- ил-3-альдегида	Монодиэтилацеталь циклогексан- диальдегида	—	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 ундецилено- вой кислоты	Альдегиды $C_{13}$	71	95, 112
Метиловый эфир олеиновой кислоты	Смесь альдегидозэфиров	—	99, 119

Олефин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Метилловый эфир циклогексенил- карбоновой-3 кислоты	Метилловый эфир формилциклогек- силкарбоновой кислоты	—	99
Этиловый эфир коричной кис- лоты	Этиловый эфир β-фенилпропионо- вой кислоты	—	95
Этиловый эфир β-(2-фуран)- ак- риловой кислоты	Этиловый эфир β-(2-фуран)-пропис- новой кислоты	—	95
Этиловый эфир сорбиновой кис- лоты	Этиловый эфир диформилкапроно- вой кислоты	49	134
Диэтиловый эфир маленновой кислоты	Диэтиловый эфир α-формилянтар- ной кислоты	62	134
Диэтиловый эфир фумаровой кислоты	Диэтиловый эфир α-формилянтар- ной 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 <sub>6</sub>	16	114
1,2-Диметилбутадиен-1,3	Альдегиды C <sub>7</sub>	22	114
2,3-Диметилбутадиен-1,3	3,4-Диметилпентаналь	45	114
Циклопентадиен	Циклопентанальдегид	37	114
Аллооцимен	4,8-Диметилнонаналь	70	137
Мирцен	4,8-Диметилнонаналь	—	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-тетрагидрофурило- вый спирт	23	113
Пиридин	N-Формилпиперидин и N-метилпиперидин	—	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-Аллилиндол	Реакция, очевидно, идет, но про- дукты выделить не удастся	—	139

генолиза особенно часто происходят с бензиловыми спиртами<sup>142, 143, 147</sup> и в некоторых случаях они становятся преобладающими реакциями. Показано<sup>147</sup>, что скорость реакции и степень гидрогенолиза увеличиваются при введении в ядро в пара- или мета-положении электрофобных заместителей. Нитро-группа восстанавливается в этих условиях в амино-группу<sup>147</sup>. Ацетиленовые соединения в условиях гидроформилирования реагируют очень медленно<sup>148</sup>. Пентин-1 дал только небольшие количества гексанола-1 и 2-метилпентанола; дифенилацетилен превращался в стильбен.

Спирты образуются также при реакции олефинов с пентакарбонилем железа в водно-щелочной среде<sup>149, 150</sup>. При 100—150° и 160—180 атм этилен превращается в пропанол и пропионовую кислоту<sup>149</sup>, пропилен — в бутанол<sup>151</sup>, бутен-1 — в *n*-амиловый спирт и 2-метилбутанол<sup>149</sup>, а циклопентен — в циклопентилкарбинол<sup>152</sup>. В менее щелочной среде образуются преимущественно соответствующие альдегиды<sup>150, 152</sup>. Активными частицами в этой реакции, по-видимому, являются молекулы H<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> в форме соли<sup>153</sup>. Реакционная среда пред-

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% триметилуксусного альдегида	144, 145
Трет.-бутиловый спирт	60% изоамилового, 4% неопентилового спирта, 5% изобутана, 3% изобутена	108, 142, 143
Циклогексанол	Циклогексилкарбинол	142
Пинако н	26% 3,4-Диметилпентанола, 17% пинаколлина, 4% пинаколинового спирта	146
Бензиловый спирт	31% 2-Фенилэтанол, 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'-диэтанол, 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> -Карбэтоксibenзиловый спирт	27% этилового эфира <i>p</i> -метилбензойной кислоты	147
<i>p</i> -Нитробензиловый спирт	Полимер <i>p</i> -аминобензилового спирта	147

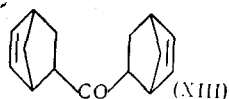
ставляет собой весьма сильный восстановительный агент, способный восстановить бензальдегид до бензинового спирта<sup>150, 152</sup>, ацетон — до пропанола-2<sup>152</sup>, аллиловый спирт — до пропанола<sup>149</sup>, метилакрилат — до метилпропионата<sup>133</sup>, метилвиниловый эфир — до этанола и метанола, а бутен-2-диол-1,4 или дигидрофуран — до бутандиола-1,4<sup>149</sup>.  $\alpha$ -Олефины изомеризуются в этих растворах. Так, гексен-1 превращается в смесь гексена-2 и гексена-3.

### VIII. КЕТОНЫ, ТРОПОНЫ И ХИНОНЫ

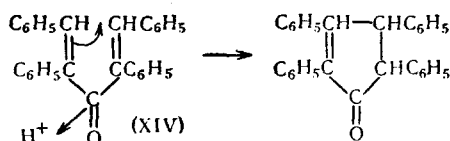
Кетоны нередко образуются как побочные продукты при реакциях карбоксилирования и гидроформилирования и при некоторых условиях становятся главными продуктами. Так, при карбоксилировании этилена в присутствии Со-катализатора наряду с пропионовой кислотой образуется диэтилкетон с выходом 15%<sup>33</sup>. Аналогично при гидроформилировании этилен дает заметные количества диэтилкетона<sup>93</sup>, а пропилен — дипропилкетона<sup>103</sup>. При карбоксилировании при помощи



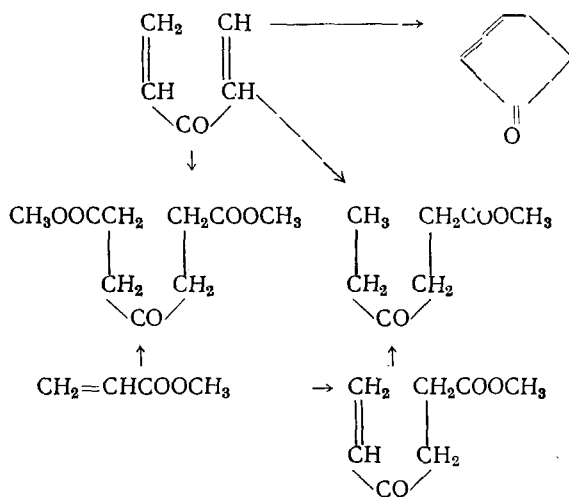
карбонила никеля бицикло [2,2,1] гептадиена и бицикло [2,2,1] гептена в кислой водной спиртово-диоксановой среде количество кетона (XIII) или его тетрагидропроизводного возрастает с увеличением количества диоксана <sup>12</sup>:



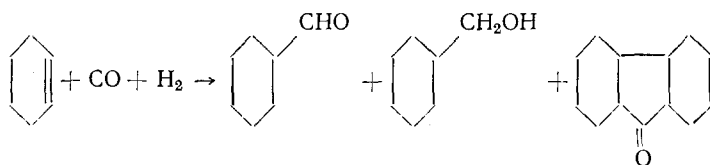
Аналогические наблюдения были сделаны в случае ацетиленовых соединений. При карбоксилровании дифенилацетилена посредством карбонила никеля в диоксане, содержащем немного кислотного водного этанола, в качестве главного продукта образуется 1,2,3,4-тетрафенилциклопентен-2-он-1 наряду с малым количеством этилового эфира *транс*- $\alpha$ -фенилкоричной кислоты <sup>13</sup>. Вначале предполагали, что этот продукт возникает при восстановлении тетрафенилциклопентадиенона, однако более вероятным путем образования является циклизация Назаровского типа с промежуточным дивинилкетонем (XIV):



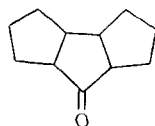
Аналогичными реакциями следует объяснить образование некоторых продуктов взаимодействия ацетилена с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в метаноле при 95° и давлении 250 атм СО. Помимо метилакрилата и диметилового эфира янтарной кислоты, главных продуктов реакции <sup>54</sup>, выделены <sup>55</sup> также циклопентен-2-он-1, диметилвый эфир  $\gamma$ -кетопимелиновой кислоты и метиловый эфир  $\gamma$ -кетогексановой кислоты. Можно считать, что все эти соединения образовались из дивинилкетона. Диметилвый эфир  $\gamma$ -кетопимелиновой кислоты мог также возникнуть из двух молекул метилакрилата, а метиловый эфир  $\gamma$ -кетогексановой кислоты мог получиться через промежуточное образование метилового эфира 3-кетогексен-4-овой кислоты при его последующем восстановлении, чему имеются аналогии (см. раздел VII):



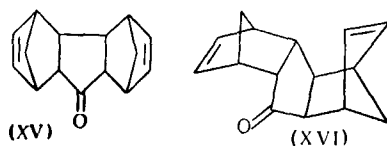
В неводных системах из олефинов и ацетиленов образуются соответственно циклопентаноны и циклопентадиеноны. Циклогексен реагирует с CO и H<sub>2</sub> в автоклаве из нержавеющей стали при 300° и 800 атм с образованием циклогексилальдегида, циклогексилкарбинола и пергидрофлуорена <sup>154</sup>:



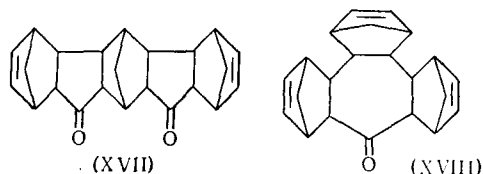
Пергидрофлуорен образовывался также, когда реакцию проводили в автоклаве с платиновой обкладкой при 350°; считали, что этим предотвращали промежуточное образование карбонила металла. Однако известно из новой работы, что на поверхности платины образуются определенные карбонильные комплексы <sup>155</sup>. Циклопентен реагирует в аналогичных условиях, давая соединение, которое, вероятно, имеет структуру <sup>154</sup>:



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



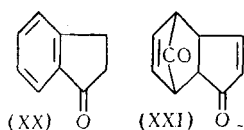
Два других кетона имели структуры (XVII) и (XVIII), вероятно, с такой же *эндо*-ориентацией новых колец по отношению к бициклогептановому ядру <sup>12</sup>:



Бицикло [2,2,1] гептен не реагирует с Fe(CO)<sub>5</sub> в сравнимых условиях, но с Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> 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. Бензобифцикло [2,2,1] гептадиен реагирует более медленно с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , образуя кетоны с той же конфигурацией, что **XVI**<sup>12</sup>.

Аналогичные реакции наблюдались между карбонилами металлов и ацетиленами. Дифенилацетилен реагирует с карбонилем никеля в бензоле при 80° с образованием тетрафенилциклопентадиенона наряду с гексафенилбензолом<sup>32</sup>. Реакция тормозится давлением  $\text{CO}$ . В аналогичных условиях ацетилен превращается в инданон-1 (**XX**), вероятно, через промежуточное образование димера циклопентадиенона (**XXI**)<sup>149</sup>:



Наиболее широко исследовалась реакция этого типа между карбонилами железа и дифенилацетиленом в неводных условиях<sup>157–159</sup>. 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 тетрафенилциклопентадиенона образуется непосредственно и выделяется в виде его железотрикарбонильного комплекса. Также образуются другие комплексы, включая **XXII** и **XXIII**, которые легко превращаются в тетрафенилциклопентадиенон или его комплекс с трикарбонилем железа при облучении, нагревании с  $\text{CO}$ , взаимодействии с бромом в уксусной кислоте или при восстановлении посредством  $\text{LiAlH}_4$ . В основном те же продукты получают из дифенилциклопропенона и  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ <sup>32</sup>. Ряд других циклопентадиенонов был приготовлен аналогичными методами (табл. 9). Ацетилен<sup>160</sup> и, вероятно, также фенилацетилен<sup>157</sup> образуют

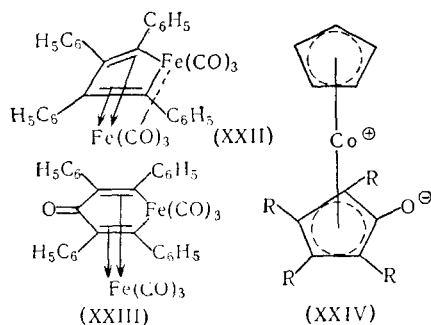
ТАБЛИЦА 9

Образование циклопентадиенонов

Ацетиленовое соединение	Циклопентадиенон	Ссылки на литературу
Фенилацетилен	2,5-Дифенилциклопентадиенон*	157, 159, 161 — 163
Фенилпропин-1	2,5-Дифенил-3,4-диметилциклопентадиенон*	159
<i>p</i> -Бромфенилацетилен	Ди- <i>p</i> -бромфенилциклопентадиенон*	159
Триметилсилилацетилен	Бис-(триметилсил)-циклопентадиенон*	159
Фенилтриметилсилилацетилен	Дифенил-бис-(триметилсил)-циклопентадиенон*	159
Дифенилацетилен	Тетрафенилциклопентадиенон	32, 157, 158

\*Выделены в виде комплексов с трикарбонилем железа.

комплексы тропона с трикарбонилем железа. Кольцо циклопентадиенона также образуется при облучении дифенил- или диметилацетилена с  $\pi$ -циклопентадиенилкобальтдикарбонилем; продукт имеет строение комплекса **XXIV** ( $\text{R}=\text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>164</sup>:



В соответствующих условиях реакция ацетиленов с карбонилами металлов может привести к образованию хинонов. При облучении  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в диметилацетилене образуется комплекс дурухион — железотрикарбонил; подобные продукты были получены из пентина-1 и гексина-1<sup>165</sup>. Эти комплексы разлагаются на воздухе до хинона, а разбавленной кислотой — до гидрохинона. Аналогично при облучении диметилацетилена в растворе, содержащем анион пентакарбонила марганца и последующем подкислении получают некоторое количество дуругидрохинона<sup>164</sup>. Тетрафенилхинон или соответствующий гидрохинон был получен из комплекса XXIII либо при его восстановлении посредством  $\text{LiAlH}_4$ , натрия в жидком аммиаке или хлористого олова<sup>157</sup>, либо окислением при помощи азотной кислоты<sup>158</sup>.

Довольно большое число гидрохинонов, наряду с небольшими количествами акриловых кислот, было приготовлено реакцией ацетиленов с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в водно-щелочной среде<sup>149</sup>. Однозамещенные ацетилены

ТАБЛИЦА 10

Образование гидрохинонов<sup>149</sup>

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	—
Диметилловый эфир бутин-2-диола-1,4	2,3,5,6-Тетра-(метоксиметил)-гидрохинон	27,5
Диметилловый эфир гексин-3-диола-1,4	2,3,5,6-Тетра- $\alpha$ -( $\alpha$ -метоксизтил)-гидрохинон	2
3-Диметиламинопропин-1	2,5-Ди-(диметиламинометил)-гидрохинон	4
3-Диэтиламинопропин-1	2,5-Ди-(диэтиламинометил)-гидрохинон	2
Бис-1,4-диметиламино-бутин-2	2,3,5,6-Тетра-(диметиламинометил)-гидрохинон	22

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

#### IX. ФОРМАМИДЫ И МОЧЕВИНЫ

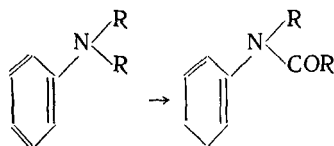
Первичные и вторичные амины реагируют с различными карбонилами металлов, образуя N-формилпроизводные и мочевины (табл. 11). Многие из этих реакций протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поведение третичных аминов при карбонилировании очень интересно. Алифатические третичные амины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

## Получение формамидов и мочевины

Амин	Карбонил металла	Продукт реакции	Ссылки на литературу
Аммиак	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	Формамид	166
Аммиак	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$	Формамид	167
Метиламин	$\text{HgCo}(\text{CO})_4^*$	N-Метилформамид	166
Бутиламин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	N-Бутилформамид и N,N'-Дибутилмочевина	10, 40
Этилендиамин	$\text{Hgo}(\text{CO})_4^*$	N,N'-Диформилэтилендиамин	166
Анилин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	Форманилид и N,N'-дифенилмочевина	10
	$\text{CCo}^*$	N,N'-Дифенилмочевина	40
Диметиламин	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Диметилформамид и тетраметилмочевина	168
Дибутиламин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	Дибутилформамид	10, 40
Диизобутиламин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	Диизобутилформамид	40
Пирролидин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	N-Формилпирролидин	10, 40
Пиперидин	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	N-Формилпиперидин	169
Пиперидин	$\text{Co}_2(\text{CO})_8^*$	N-Формилпиперидин	168
Пиперидин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	N-Формилпиперидин	10, 40, 169
Морфолин	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	N-Формилморфолин	169
Морфолин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	N-Формилморфолин	10, 40, 169
Пергидрокарбазол	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	N-Формилпергидрокарбазол	10, 40
Гексаметиленмин	$\text{Co}^*$	N-Формилгексаметиленмин	40
Триметиламин	$\text{Co}^*$	Диметилформамид	40
Трибутиламин	$\text{Co}^*$	Дибутилформамид	40
Трибутиламин	$\text{Ni}(\text{CO})_4^*$	Дибутилформамид	10

\* Каталитическая реакция.

N,N'-диалкилформамиды <sup>10, 40</sup>; 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.

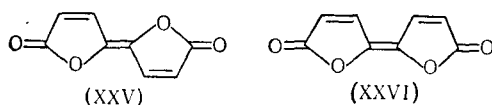
Превращение мочевины в гидразин может быть осуществлено при применении железа, кобальта, никеля, молибдена или вольфрама при температуре от 40 до 150° в зависимости от металла <sup>170</sup>. В присутствии железа в качестве главного побочного продукта образуется семикарбазид. Гидразин-гидрат обратимо реагирует с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при 45° и давлении CO 900 атм с образованием семикарбазида, в то время как при 100° и 500 атм образуются и мочевина и семикарбазид <sup>171</sup>. Совершенно другие продукты получаются из гидразин-гидрата и CO в отсутствие катализатора <sup>172</sup>. Обратимость реакции далее была показана путем обмена  $\text{C}^{14}\text{O}$  с N,N'-дифенилмочевинной при 230° в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  <sup>71</sup>.

Азобензолы частично превращаются в N,N'-диарилмочевины при взаимодействии с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , CO и  $\text{H}_2$  <sup>173–176</sup>. В тех же условиях нитробензол и гидразобензол также превращались в N,N'-дифенилмочевину. В случае несимметрично замещенных азобензолов образуются все

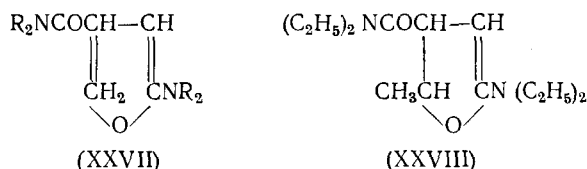
три возможные  $N,N'$ -диарилмочевины, хотя преобладает содержащая два различных арила<sup>175, 176</sup>. Мочевины также получают в аналогичных условиях из оксимов. Так, бензальдоксим дает  $N,N'$ -дибензилмочевину (35%) и  $N$ -бензилмочевину (10%)<sup>177</sup>. Аналогичные продукты получены из оксима 2-ацетилнафталина<sup>149</sup>, наряду с гетероциклическими соединениями (см. следующий раздел).

## Х. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

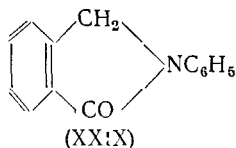
Различные гетероциклические соединения были синтезированы реакцией с карбонилами металлов. Необычный тип соединения образуется при взаимодействии ацетилена с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  при 100—1000 атм СО и 90—120°. Продукт состоит главным образом из *транс*-бифурандиона (XXV) и небольших количеств его *цис*-изомера (XXVI)<sup>178–180</sup>:



*Цис*-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 соединения<sup>180</sup>. 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—XXVIII<sup>181</sup>:

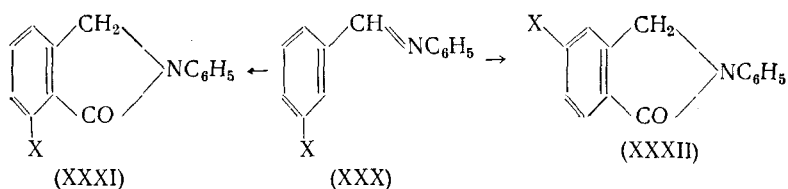


Другой путь синтеза гетероциклических соединений исходит из соединений, содержащих двойные связи углерод—азот, как в шиффовых основаниях или оксимах или двойные связи азот—азот, как в азобензолах. Анилы, такие как бензальанилин, превращаются реакцией с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в бензоле при 200—300°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

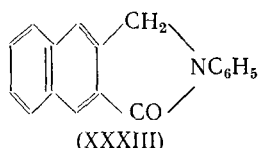


Весьма различные шиффовы основания применялись в этой реакции (табл. 12). Пентакарбонил железа также катализирует эту реакцию, но менее эффективно. Реакция не идет с карбонилем никеля<sup>175, 186</sup>, вопреки патентным данным<sup>185</sup>. Реакция тормозится полярными растворителями, такими как этанол, тетрагидрофуран и вода<sup>175, 186</sup>. В присутствии водорода анилы восстанавливаются в соответствующие амины<sup>175, 176</sup>.

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

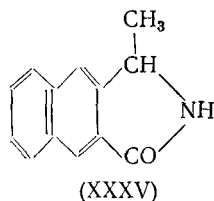
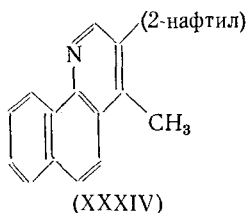


Если X—диметиламино- или гидроксильная группа, то получался с хорошим выходом фталимидин (XXXI), но если X—метоксильная группа, получался (XXXII) с очень низким выходом. Следует отметить, что 2-нафталъдегиданил дает (XXXIII) с высоким выходом:



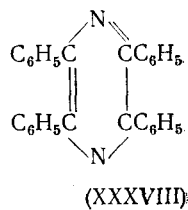
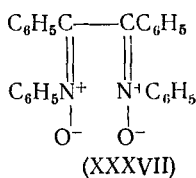
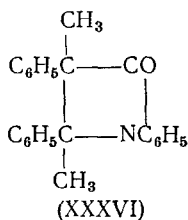
Наблюдалось влияние заместителей на скорость реакции ряда анилов  $RN=CR^1R^2$ <sup>175</sup>. Если  $R=R^1=C_6H_5$ , то характер  $R^2$  (при  $R^2=H$ ,  $CH_3$  или  $C_6H_5$ ) не оказывает заметного влияния на скорость. Орто-заместители при  $R=C_6H_5$ , такие как 2-метил, 2,6-диметил и 2,6-диэтил 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'-дибензилмочевину и N-бензилмочевину<sup>188</sup> или бензамид<sup>175, 183</sup>. Оксим 2-ацетилнафталина давал аналогичные мочевины наряду с большим количеством XXXIV и небольшим количеством XXXV, вероятно, в результате гидрогенолиза 2-оксифталимидина<sup>189</sup>:



Оксим бензофенона<sup>177</sup> и его О-метильный простой эфир<sup>190</sup> 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-фенилизокарбостирила<sup>177</sup>. Однако особо заслуживает внимание превращение XXXVII в XXXVIII<sup>190</sup>.

Реакции соединений, содержащих винилогическую двойную связь углерод—азот, таких как 2-(2'-фенилвинил)-пиридин и 2-(2'-фенилвинил)-хинолин, дают фиолетово-красные нестойкие вещества<sup>174, 175, 187</sup>:

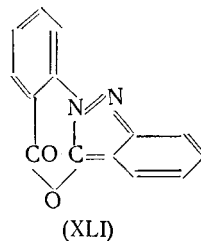
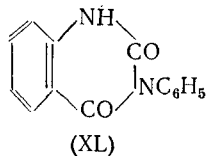
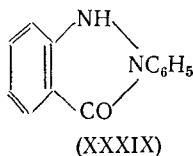


## Превращение шиффовых оснований во фталимидины

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

\* Анил из этилендиамина.

Азобензол реагирует с Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> при 170—190° и давлении 150 атм СО, образуя 2-фенилиндазолон (XXXIX) и небольшие количества 3-фенил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (XL) и дифенилмочевины 173—175, 191. При 220—230° 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 <sup>174, 175</sup>. Считают, что реакция азобензола с карбонилем никеля в циклогексане при 250° приводит сначала к **XLI** наряду с анилином, дифенилмочевинной и **XL** <sup>194</sup>.

ТАБЛИЦА 13

Карбонилирование азобензолов  $R-N=N-R^1$

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

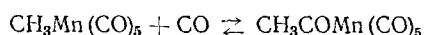
Во всех случаях, приведенных в табл. 13, циклизация всегда происходит в направлении замещенного кольца. Попытка провести аналогичное включение карбонила в индазол, индазолон, 2-фенилбензоксазол и 2-фенилбензимидазол не привела к положительным результатам <sup>174</sup>.

# **XI. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ**

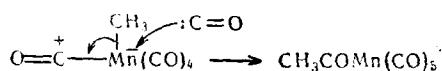
Для реакций карбонилирования, обсужденных в этом обзоре, были предложены различные механизмы. Вначале <sup>10, 40</sup> указывалось, что многие из наблюдаемых результатов могут быть объяснены промежуточным образованием циклопропанона или циклопропенена. Этого взгляда еще придерживаются в некоторых недавних сообщениях, хотя становится все более ясным, что такое объяснение неудовлетворительно. Оно окончательно опровергнуто результатами превращений в условиях карбоксилирования недавно синтезированного дифенилциклопропенена <sup>32</sup>. В отсутствие карбонила никеля он оказался совершенно устойчивым при обычных кислотных условиях, применяемых для карбоксилирования дифенилацетилена, даже когда присутствовал хлорид никеля. В присутствии карбонила никеля происходит его превращение в *транс*- $\alpha$ -фенилкоричную кислоту. Что эта реакция идет через дифенилацетилен, было показано легким декарбонилированием дифенилциклопропенена в присутствии карбонила никеля.

В настоящее время общепринято, что эти реакции идут в три определенных стадии. Начальная реакция вещества с карбонилем металла приводит к возможному образованию  $\sigma$ -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 ацилпентакарбониллов марганца<sup>195</sup>. Ацил-, фенилацил- и бензоилпентакарбонилы марганца быстро декарбонилируются при нагревании в метил-, бензил- и фенилпентакарбонилы марганца соответственно. Обратимость этого процесса была показана обратным превращением метилпентакарбонила марганца при его обработке окисью углерода при давлении 35 атм и комнатной температуре в ацилпентакарбонил 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  $\text{C}^{14}\text{O}$ . Оказалось, что включенная карбонильная группа не содержит  $\text{C}^{14}$ , в то время как  $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{OMn}(\text{CO})_5$  декарбонилируется в метилпентакарбонил марганца, сохраняющий весь первоначальный  $\text{C}^{14}$ . 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 показано<sup>195</sup> превращением  $\pi$ -циклопентадиенилметилдикарбонил железа в соответствующее ацильное соединение путем обработки окисью углерода при 140 атм и 125°.  $\pi$ -Циклопентадиенилметилтрикарбонил молибдена, по-видимому, претерпевает подобное карбонилирование. Затем было показано, что метил-, этил-, бензил-<sup>85</sup> и аллил-<sup>196</sup> тетракарбонилы кобальта также обратимо карбонилируются в соответствующие ацилтетракарбонилы кобальта. Утверждают также<sup>85</sup>, 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  $\text{MR}_3[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ <sup>197</sup>. 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 наблюдаемой взаимозависимости реагентов были предложены

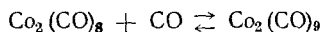
разные схемы последовательности реакций; в большинстве из них, однако, игнорировалось доказанное сейчас промежуточное образование гидрокарбонила кобальта.

Можно резюмировать основные данные в пользу этого вывода. В обычных условиях гидроформилирования  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  быстро превращается в гидрокарбонил кобальта<sup>86</sup>. Однако в присутствии олефина не удается обнаружить свободный гидрокарбонил кобальта до полного окончания реакции гидроформилирования. Далее найдено<sup>75</sup>, 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  $2\text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{CO} + \text{олефин} \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{альдегид}$ .

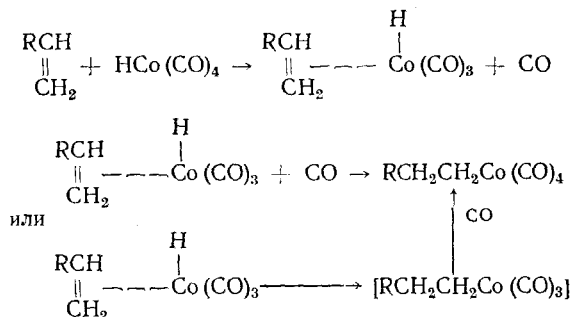
Дополнительное важное доказательство состоит в том, что скорость этой реакции для различных олефинов<sup>75</sup> меняется параллельно относительной скорости их гидроформилирования<sup>90</sup>. На основе этих наблюдений приводится последовательность уравнений, довольно хорошо выражающая ход реакции гидроформилирования:

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

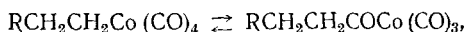
Кроме того, должно быть добавлено уравнение<sup>84</sup>



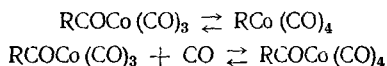
Очень возможно, что процесс (б) является многостадийным, например,



Реакция включения карбонильной группы может быть представлена следующим образом<sup>85</sup>:



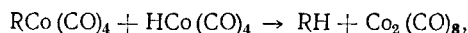
причем комплекс ацилтрикарбонил кобальта восстанавливается водородом. Доказательства такого протекания реакции несубедительны и основаны на успешном восстановлении водородом при 25° ацилтетракарбонила кобальта, которое полностью подавляется при высоком давлении CO. Предполагается, что в действительности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



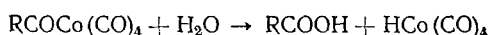
Против стадии (г) первоначальной схемы было высказано возражение, так как считали, что концентрация  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  слишком низка; однако она зависит исключительно от относительных скоростей отдельных стадий, которые в настоящее время нельзя определить. Из-за от-

сутствия экспериментальных данных еще невозможно оценить последнюю схему гидроформилирования.

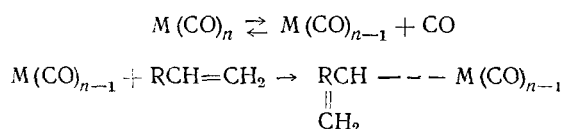
Образование углеводородов при реакции гидроформилирования легко объяснить реакцией



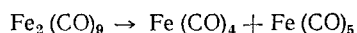
конкурирующей с предшествующей реакцией включения карбонильной группы. Это хорошо подтверждается гидроформилированием замещенных в ядре бензиловых спиртов, когда электрофильные заместители благоприятствуют образованию углеводородов<sup>147</sup>. В этой связи следует вспомнить об инертности трифторметилпентакарбонила марганца в реакции включения карбонильной группы<sup>195</sup>. Сведения, касающиеся механизма других реакций, рассмотренных в этом обзоре, более отрывочны. Кинетика карбоксилирования олефинов с применением  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , как можно ожидать, в общем подобна кинетике реакции гидроформилирования<sup>34</sup>. Заманчиво выражать реакцию в виде гидролиза комплекса ацилтетракарбонила кобальта:



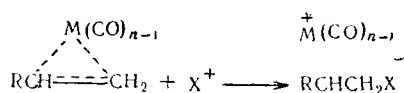
Первичная стадия реакций с карбонилами железа или никеля протекает через первоначальную диссоциацию карбонила металла в координационно ненасыщенные формы, которые затем соединяются с исходным олефином:



Некоторые реакции, как уже отмечалось, показывают заметную зависимость от температуры или ускоряются при облучении УФ светом. Как известно, в этих условиях происходит диссоциация карбониллов металлов. Реакция карбонила никеля с дифенилацетиленом тормозится при высоком давлении  $\text{CO}$ <sup>32</sup>, вероятно, благодаря торможению первоначальной диссоциации карбонила никеля. Показано, что карбонил никеля обменивается с  $\text{CO}$ <sup>198</sup>, и что никельдикарбонилфосфины обмениваются с фосфинами через промежуточное соединение трехкоординационного никеля<sup>199</sup>. Подобное промежуточное соединение образуется при реакциях термического и фотохимического разложения карбонила никеля<sup>200</sup>. Положение с пентакарбониллом железа менее определено. В некоторых случаях реакции, по-видимому, являются автокаталитическими и также ускоряются при облучении УФ светом. Можно предполагать промежуточное возникновение частиц тетракарбонила железа или первичное образование  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , которые часто претерпевают те же реакции, что  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ , но при более низких температурах. Может идти диссоциация:

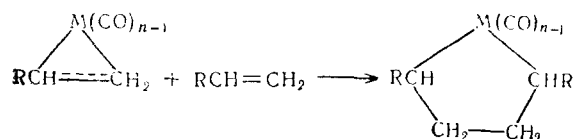


Комплекс субстрата с карбониллом металла может реагировать далее:

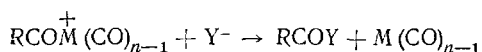


где  $\text{X}^+$  — протон или аллилкарбоний-ион, как в модификации карбоксилирования ацетиленов. Это удовлетворительно объясняет *цис*-присоединение муравьиной кислоты при карбоксилировании ацетиленов<sup>14</sup>.

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

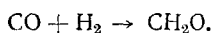


Такая схема, указывающая на необходимость карбанионного присоединения, может объяснить отсутствие скелетной изомеризации при реакциях карбонилирования бицикло[2,2,1]гептадиена<sup>12</sup>. Включение карбонильной группы может затем протекать обычным путем. Расщепление комплексов ацилкарбонил металлов не было исследовано экспериментально. Однако рассмотрение полученных продуктов позволяет принять общую схему реакции:



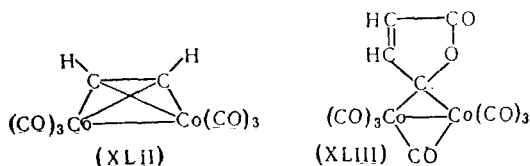
где  $\text{Y}^-$ , например, может быть гидрид-ионом при гидроформилировании, гидроксил-ионом при карбоксилировании или анионом фтора при образовании фторангидридов ароматических карбоновых кислот. Образовавшийся таким образом низший карбонил способен к дальнейшей реакции с другой молекулой субстрата,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

Реакции включения элементов формальдегида, такие как гидроформилирование и образование дивинил- или диалкилкетон, 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 кетон 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 — дикобальтгексакарбонила (XLII)<sup>56</sup> реагирует с CO при 200 атм и 70°, в реакцию вступают три молекулы CO с образованием комплекса (XLIII)<sup>201</sup>:



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 карбонил металлов, как при образовании дурухинона из бутина-2 и пентакарбонила железа на солнечном свете<sup>165</sup>. Пентакарбонил железа при этих условиях превращается в  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Недавно показано, что образование комплексов типа IX из ацетиленов и карбонил металлов в щелочном растворе происходит наиболее легко в присутствии солей  $\text{H}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ <sup>153</sup>.

# ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, N. Y., 1951.
2. F. Codignola, M. Piacenza, *Итал. пат.* 431407; *C. A.*, **44**, 1134 (1950).
3. W. Reppe, *Neue Entwicklung auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens 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; *C. A.*, **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. Clarson, 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; *C. A.*, **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; *C. A.*, **44**, 4493 (1950); *Ам. пат.* 2549453; *C. A.*, **45**, 8551 (1951).
37. H. J. Hagemeyer, *Ам. пат.* 2739169; *C. A.*, **50**, 16835 (1956).
38. A. T. Larson, *Ам. пат.* 2448375; *C. A.*, **43**, 670 (1949).
39. W. Reppe, H. Kroper, *Пат. ФРГ* 863194; *C. A.*, **48**, 1425 (1954).
40. W. Reppe, H. Kroper, *Ann.*, **582**, 38 (1953).
41. R. W. Rosenthal, *Ам. пат.* 2652413; *C. A.*, **48**, 5209 (1954).
42. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Ann.*, **560**, 1 (1948).
43. R. E. Brooks, *Ам. пат.* 2457204; *C. A.*, **43**, 3443 (1949).
44. W. Reppe, H. Kroper, N. Kutepow, H. J. Pistor, *Ann.*, **582**, 72 (1953).
45. H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, *Ам. пат.* 2694734; *C. A.*, **49**, 15947 (1956).
46. D. M. Newitt, S. A. Momen, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2945.
47. W. Reppe, H. Kroper, *Пат. ФРГ* 765969; *C. A.*, **51**, 13904 (1957).
48. B. F. Crowe, O. C. Elmer, *Ам. пат.* 2742502; *C. A.*, **50**, 16849 (1956).
49. W. Reppe, H. Kroper, H. J. Pistor, O. Weissbarth, *Ann.*, **582**, 87 (1953).
50. W. F. Gresham, *Ам. пат.* 2432474; *C. A.*, **42**, 1961 (1948).
51. R. A. Hines, *Ам. пат.* 2809991; *C. A.*, **52**, 3856 (1958).
52. P. Pino, *Gazz. chim. ital.*, **81**, 625 (1951).
53. P. Pino, C. Paleari, *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; C. A., **46**, 2577 (1952).
60. K. Yamamoto, K. Sato, Япон. пат. 2421; C. A., **48**, 2105 (1954).
61. H. J. Leibeu, Ам. пат. 2691671; C. A., **49**, 14807 (1955).
62. H. J. Leibeu, Ам. пат. 2640071; C. A., **48**, 5214 (1954).
63. W. W. Pritchard, G. E. Tabet, Ам. пат. 2565462; C. A., **46**, 2578 (1952).
64. G. E. Tabet, Ам. пат. 2565464; C. A., **46**, 2578 (1952).
65. G. E. Tabet, Ам. пат. 2691670; C. A., **49**, 14806 (1955).
66. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2696503; C. A., **49**, 15966 (1954).
67. R. G. Linville, Ам. пат. 2517898; C. A., **45**, 2505 (1951).
68. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2680750; C. A., **49**, 6308 (1955).
69. W. W. Pritchard, Ам. пат. 2680751; C. A., **49**, 6308 (1955).
70. G. E. Tabet, Ам. пат. 2565463; C. A., **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 Coordn. Chem., Chem. Soc. Spec. Publ. No 13, p. 35 (1959).
73. W. F. Gresham, R. E. Brooks, Ам. пат. 2497303; C. A., **44**, 4492 (1950).
74. G. Schiller, Пат. ФРГ 953605; C. A., **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; C. A., **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; C. A., **38**, 550 (1944).
94. H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, Ам. пат. 2694735; C. A., **49**, 15947 (1955).
95. H. Adkins, G. Krsek, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3051 (1949).
96. Англ. пат. 760409; C. A., **51**, 10562 (1957).
97. P. L. Barrich, Ам. пат. 2542747; C. A., **46**, 7584 (1951).
98. S. K. Bhattacharyya, B. C. Subba Rao, J. Sci. Ind. Research (India), **11B**, 80 (1952).
99. Англ. пат. 614010; C. A., **43**, 4685 (1949).
100. W. F. Gresham, R. E. Brooks, W. M. Bruner, Ам. пат. 2549454; C. A., **44**, 8552 (1951).
101. A. Niwa, Y. Kikuchi, S. Kamimura, M. Onishi, Япон. пат. 1107; C. A., **52**, 4680 (1958).
102. H. J. Pistor, W. Kolsch, E. Eckert, Пат. ФРГ 921935; C. A., **53**, 223 (1959).
103. J. H. Staib, W. R. T. Guyer, O. C. Slotterbeck, Ам. пат. 2864864; C. A., **53**, 9063 (1959).
104. W. F. Gresham, Англ. пат. 638754; C. A., **44**, 9473 (1950).
105. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, Итал. пат. 516716; C. A. **52**, 1221 (1958).
106. W. Reppe, H. Friederich, Пат. ФРГ 894403; C. A., **50**, 16830 (1956).
107. R. C. Schreyer, Ам. пат. 2564130; C. A., **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; C. A., **48**, 1422 (1954).
110. H. Haubner, W. Hagen, Пат. ФРГ 945685; C. A., **52**, 16202 (1958).
111. H. Haubner, W. Hagen, Пат. ФРГ 964857; C. A., **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; C. A., **51**, 1247 (1957).
116. A. W. C. Taylor, Англ. пат. 798541; C. A., **53**, 2089 (1959).
117. J. Habeshow, L. S. Thornes, Англ. пат. 702195; C. A., **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. Bordenca, 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. Burkhard, 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. Mantica, Chem. e ind. (Milan), **38**, 34 (1956).
137. C. Bordenca, 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. 2770635; 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. Horrie, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 88 (1960).
175. S. Murahashi, S. Horrie, Ann. Rep. Sci. Works, Fac. Sci. Osaka Univ., **7**, 89 (1959).
176. S. Murahashi, S. Horrie, 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. Howk, R. T. Stiehl, Там же, **81**, 693 (1959).



182. S. Murahashi, Там же, **77**, 6403 (1955).
  183. S. Murahashi, S. Horie, T. Jo, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 81 (1960).
  184. S. Murahashi, S. Horie, 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. Horie, T. Jo, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 72 (1958); C. A. **54**, 5558 (1960).
  187. S. Murahashi, S. Horie, 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. Hubscher, J. Org. Chem., **25**, 1562 (1960).
  190. A. Rosenthal, Can. J. Chem., **38**, 2025 (1960).
  191. S. Murahashi, S. Horie, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4816 (1956).
  192. S. Murahashi, S. Horie, Япон. пат. 3366; C. A., **54**, 14193 (1960).
  193. S. Murahashi, S. Horie, 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.
-