

УДК 542.97 : 547.26 : 547.29.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И ИХ ЭФИРОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА, ОЛЕФИНОВ И СПИРТОВ**

Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	991
2. Реакции окиси углерода со спиртами	992
3. Реакции окиси углерода с олефинами и водой	1000
4. Реакции спиртов и олефинов с окисью углерода	1005
5. О механизме реакции карбоксилирования	1008

1. Введение

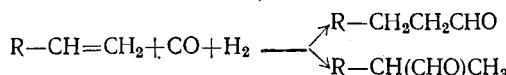
Свыше 100 лет прошло со времени открытия Бертло¹ реакции образования солей муравьиной кислоты из окиси углерода и едкой щелочи:



Этот процесс лег в основу современного промышленного производства муравьиной кислоты. В дальнейшем, на протяжении первой четверти XX века, последовало открытие ряда новых реакций окиси углерода, которые сыграли большую роль в развитии органического синтеза. В этих реакциях из окиси углерода и водорода в присутствии гетерогенных катализаторов образуются либо углеводороды: метан² или смесь высших алифатических углеводородов типа синтина³, либо кислородсодержащие соединения: метанол и его гомологи⁴ или смеси алифатических спиртов, альдегидов, кетонов и кислот, типа синтола^{5, 6}. Большая часть этих процессов получила промышленное осуществление и широко описана в литературе.

За последние 20 лет большое значение приобрели новые реакции окиси углерода, в некоторой степени родственные реакции Бертло¹ и отличающиеся тем, что в них происходит соединение окиси углерода с другим органическим реагентом, причем окись углерода входит в молекулу органического соединения в виде карбонильной группы. Таким образом, возникает новая кислородная функциональная группа: альдегидная, кетонная, кислотная, сложноэфирная и т. п.

К этому типу реакций относится^{7, 8, 9} реакция формилирования олефиновых соединений окисью углерода и водородом с образованием альдегидов и спиртов, известная также как реакция оккосинтеза, открытая Розленом^{10, 11}:



Еще до появления сведений об этой реакции в СССР была открыта реакция гидроконденсации окиси углерода с олефинами¹²⁻¹⁴, в которой

из окиси углерода, водорода и олефинов образуются более высокомолекулярные олефиновые и парафиновые углеводороды. В отличие от реакции оккосинтеза, идущего при 150—200 *атм* в присутствии карбонила кобальта, этот процесс протекает над кобальтовым катализатором при атмосферном давлении.

В реакции оккосинтеза водород может быть заменен реагентами, содержащими в молекуле подвижный водород.

В настоящем обзоре будут рассмотрены реакции, которые исследуются довольно широко за рубежом и пока в сравнительно скромных масштабах в нашей стране. Сюда относятся реакции окиси углерода со спиртами или этиленовыми соединениями с участием третьего соединения с подвижным атомом углерода, приводящие к синтезу карбоновых кислот и их эфиров.

Все эти процессы — каталитические в большинстве случаев протекают под высоким давлением. Среди катализаторов важное место занимают либо кислотные агенты, такие, как фосфорная и серная кислоты, трехфористый бор; либо соединения никеля, кобальта и железа, которые в ходе реакции превращаются в карбонилы или гидрокарбонилы, являющиеся истинными катализаторами этих процессов.

Некоторые из этих реакций получили освещение в 1947¹⁵ и в статье Орчина и Вендера в 1957 г.¹⁶. После этого, однако, накоплен новый материал, заслуживающий обобщения. В появившемся недавно обзоре Берда¹⁷ рассмотрены лишь реакции с участием карбонилов металлов, причем работы, представленные в настоящем обзоре, почти не затрагиваются.

2. Реакции окиси углерода со спиртами

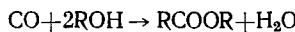
Направление реакции окиси углерода со спиртами в значительной степени зависит от природы применяемых катализаторов и условий процесса. Продуктами реакции могут быть эфиры муравьиной кислоты:



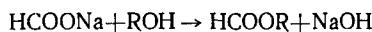
высшие карбоновые кислоты:



или их сложные эфиры:



По Штелеру¹⁸, катализатором реакции (1), идущей при 40—190° и 120—400 *атм* с алифатическими спиртами, является алкоголят натрия соответствующего спирта. Позднее для этой цели применяли и алкоголяты калия^{19, 20}. Однако истинными катализаторами реакции могут быть²¹ фермиаты щелочных металлов, которые образуются по реакции Бертло из окиси углерода и гидроокиси щелочного металла, в которую алкоголят превращается вследствие неминуемого присутствия влаги. Далее формиат взаимодействует со спиртом с образованием сложного эфира муравьиной кислоты и едкой щелочи:



Возможно, что реакция (1) идет под действием едкого натра. Указывается²², что метилформиат образуется из окиси углерода и метанола при 100 *атм* в присутствии NaOH. Этот синтез исследован²³ при 50—60°, 70—220 *атм* и молярном отношении CO : CH₃OH = 0,75—1,7. Кажущаяся

энергия активации равна 15,7 ккал/моль. Реакция (1), распространенная на циклические спирты, например циклогексиловый и бензиловый²⁴, имеет обратимый характер²⁵. Ее кинетику подробно исследовали на примере метанола, этанола, обоих пропанолов и всех четырех бутанолов^{26, 27}. Константы скорости реакции образования муравьиных эфиров из этих спиртов при 40° приведены в табл. 1.

Алкоголяты готовили растворением металлического натрия в соответствующих спиртах и только в опытах с трет.-бутиловым спиртом применяли металлический калий, ввиду малой растворимости бутилата натрия в трет.-бутиловом спирте. Как видно из табл. 1, метанол вступает в реакцию с наименьшей скоростью, а вторичный и третичный бутанолы — с наибольшей. Первичные спирты изо-строения реагируют вдвое быстрее, чем соответствующие нормальные спирты.

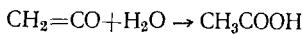
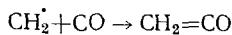
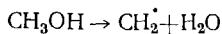
Сначала применяли ряд катализаторов основного характера^{28–30}. Реакцию проводили в паровой фазе при 250—500° и 50—300 атм в присутствии катализаторов, содержащих окислы разных металлов, преимущественно IV и VI групп, совместно со сплавами металлов, особенно меди, серебра, золота и свинца, или отдельными металлами VIII группы (железо, кобальт или никель) и сверх того еще гидроокиси щелочных или щелочноземельных металлов. Указывается³¹, что в синтезе уксусной кислоты из CO и метанола применяли в качестве катализатора 1%-ный раствор метилата натрия в метаноле при 60—100° и 10 атм; выход уксусной кислоты составлял 80%. Эти данные, однако, сомнительны. Затем было предложено большое число катализаторов с кислотными свойствами: неорганические кислоты (борная, мышьяковая, молибденовая, урановая, фосфорная, вольфрамовая, титановая), гетерокислоты (фосфорномолибденовая, кремневольфрамовая, кремнемолибденовая, кремнеурановая и др.) и кислые соли этих кислот¹⁵. Эти катализаторы обычно применяли на носителях (уголь, графит, кокс, силикагель) и промотировали разными металлами, преимущественно VIII группы, а также медью, марганцем, хромом, ванадием и некоторыми металлами IV группы (титаном, цирконием, торием). В качестве промоторов предложены также соли металлов, особенно фосфаты и арсенаты металлов II группы, а также меди, алюминия, марганца, хрома. Применили и окислы разных металлов с добавкой нитратов металлов или метиловых эфиров простейших карбоновых кислот; галогениды, в том числе и фториды, а также другие соединения фтора, особенно фтористый бор. В присутствии последнего получают³², например, двухосновные карбоновые кислоты или их эфиры из алифатических оксикарбоновых кислот или их эфиров и CO при 75—300° и 400—1000 атм. Отношение исходной кислоты к фтористому бору равно 3 : 1; гидроксильная группа должна быть отделена от карбоксильной группы по крайней мере двумя атомами углерода. В присутствии BF_3 и H_3PO_4 из CO и бутандиола-1,4 при 300° и 300 атм образуется адипиновая кислота³³.

Долгов и Абаренкова³⁴ пришли к заключению, что катализаторы основного характера направляют процесс в сторону реакции (1), а катализаторы с кислотными свойствами — в сторону реакции (2). Возможность двух направлений реакции в зависимости от природы катализатора объяснялась способностью спиртов диссоциировать двояким образом с образованием либо катиона водорода, либо аниона гидроксила. В первом

ТАБЛИЦА 1

Исходный спирт	Константа скорости реакции образования формиатов, $K \cdot 10^5$ сек. ⁻¹
Метиловый	81
Этиловый	288
Пропиловый	443
Бутиловый	411,5
Изопропиловый	836,3
Изобутиловый	884,8
Втор.-бутиловый	1473
Трет.-бутиловый	1098

случае в присутствии основных катализаторов в реакции с окисью углерода обазуются эфиры муравьиной кислоты; во втором — под действием кислотных катализаторов — эфиры высших кислот. Кислотные катализаторы, по мнению этих исследователей, действуют таким образом благодаря своим дегидратирующими свойствам. Что касается метилового спирта, то он может распадаться на метиленовый радикал и воду с последующим образованием кетена и далее уксусной кислоты:



Указанные авторы³⁴ получали уксусную кислоту из окиси углерода и метанола в присутствии метаfosфата хрома, осажденного на пористом носителе. При оптимальных условиях (400° , 100 atm), продукт реакции содержал 13% уксусной кислоты.

Харди³⁵ нашел, что реакция образования уксусной кислоты из паров метанола и окиси углерода экзотермична. Термодинамика реакции равна 24,84 ккал на 1 моль уксусной кислоты в парообразном состоянии. Ранее Шилов³⁶ на основании расчета константы равновесия пришел к выводу, что эта реакция термодинамически возможна, и Харди подтвердил этот вывод, показав, что равновесие реакции благоприятно для синтеза уксусной кислоты вплоть до 370° при атмосферном давлении. Повышение давления до 50 atm снижает при 327° степень разложения этой кислоты с 25 до 4%. При 330 — 340° и 150 atm с циркуляцией окиси углерода в присутствии 87%-ной фосфорной кислоты и добавкой 2% фосфата меди продукт реакции содержал 5,8% уксусной кислоты, 13,5% метилацетата и 1,3% диметилового эфира. Суммарный выход уксусной кислоты и метилацетата повышался с увеличением количества катализатора, скорости циркуляции и повышением давления. В опыте длительностью 14 часов он достиг 45% от исходного и 81% от про-реагировавшего метанола. Превращение окиси углерода за одно пропускание составляло 0,5%. До 4,8% исходного метанола превращалось при реакции в уголь.

Большое количество углистых отложений при образовании уксусной кислоты из CO и метанола в паровой фазе в присутствии фосфорной кислоты под давлением при 410 — 480° наблюдали также Син и Крейз³⁷. Лучшие результаты ими были получены с активированным углем, пропитанным сиропообразной фосфорной кислотой. В опытах с рециркуляцией газа скорость образования кислоты удваивалась по сравнению с опытом в проточной системе.

Лельчук и Карпов³⁸ исследовали в синтезе уксусной кислоты из окиси углерода и метанола при 350° и 200 atm в циркуляционной системе ряд катализаторов, состоявших из фосфорной кислоты на активированном угле с различными добавками. Этими добавками были нитраты урана и титана, фосфаты и пирофосфат хрома; отдельно применяли фосфорномолибденовую кислоту. Наиболее активным и стойким катализатором оказалась фосфорная кислота с добавкой нитрата урана: скорость образования уксусной кислоты составляла 18,2 г/час, при ее содержании в конденсате 12—18%. Одновременно получался ряд нежелательных продуктов, в том числе высокомолекулярные ароматические соединения, которые вызывали спекание катализатора. Авторы пришли к выводу, что следует применять в этом синтезе более стойкие или регенерируемые катализаторы, так как фосфорнокислые катализаторы мало стойки.

Синтез уксусной кислоты может быть осуществлен взаимодействием CO и $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ при 160 — 220° и 765 — 1120 atm ³⁹. Предположено, что

в этих условиях $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ превращается в $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, которые реагируют с CO. Скорость образования уксусной кислоты пропорциональна концентрации $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$. Кажущаяся энергия активации 15 ккал/моль. В оптимальных условиях (200° , 1000 атм, молярное отношение $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 : \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3 = 1,5$, длительность 2 часа) выход уксусной кислоты составлял 92%.

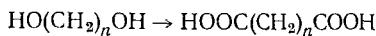
Харди⁴⁰ применил 87%-ную фосфорную кислоту с добавкой фосфата меди в реакции гомологов метанола с окисью углерода в циркуляционной системе при 200 атм. Из этилового спирта при $250-370^\circ$ получались маслообразные полимеры этилена, немного пропионовой кислоты и этилпропионата, а также следы ацетальдегида и летучих углеводородов. Пропиловый и изопропиловый спирты при $200-250^\circ$ превращались в смесь изомасляной кислоты, ненасыщенных углеводородов и кетонов: метилизобутилкетона и дизопропилкетона. Выход кислот составлял 40 и 46% (расчет на углерод) от исходных спиртов. Автор пришел к выводу, что эти спирты, прежде чем вступить в реакцию с окисью углерода, дегидратируются в пропилен, который одновременно полимеризуется в высшие углеводороды и реагирует с окисью углерода и парами воды с образованием изомасляной кислоты (см. стр. 1000). Из изомерных бутиловых спиртов были получены⁴¹ при $200-210^\circ$ в присутствии того же катализатора смеси триметилуксусной и метилэтилуксусной кислот, высших кетонов и углеводородных полимеров. Выход кислот от веса исходного спирта составлял 24, 28 и 22% в опытах с нормальным и вторичным бутиловым и изобутиловым спиртами, соответственно. И в этом случае принималось, что спирты предварительно дегидратируются с образованием бутиленов, которые полимеризуются и одновременно, реагируя с CO и H_2O , превращаются в кислоты C_5 , причем происходит взаимная изомеризация бутенов, чем и объясняется то, что, например, из нормального бутилового спирта получается триметилуксусная кислота.

Значительный прогресс в этой области химии был достигнут с началом применения в качестве катализаторов карбонилов металлов VIII группы.

В 1941 г. Реппе с сотрудниками⁴² показали, что эффективными катализаторами в синтезе карбоновых кислот из окиси углерода и спиртов могут служить смеси карбонила и галогенида металлов. Реакция идет при $250-270^\circ$ и 200—300 атм. Катализаторами могут служить также карбонилобразующие металлы с добавкой полуухлористой меди или иода⁴³. Каталитическая активность галогенидов никеля сильно возрастает в ряду: хлорид < бром < иодид. Реакция вовсе не идет в отсутствие галогенидов или галогенов. Для повышения скорости реакции и увеличения выхода карбоновых кислот к CO-, Ni- и Fe-катализаторам, помимо галоидов или галоидоводородных кислот, добавляют полифункциональные соединения, в том числе аминоуксусную кислоту, этаноламин, *m*-аминофенолсалициловую, винную, пировиноградную и адипиновую кислоты, динитрил янтарной кислоты^{44, 45}. Реакция может быть проведена в присутствии комплексных солей Co, Ni и Fe, например, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2)_2]\text{I}_2$, $[\text{Ni}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{BrI}$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Ag}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ или форм типа Y_2ZX_2 , где Y — тетраалкиламмоний или трифенилалкилфосфоний, Z — Co или No, X — Br или I⁴⁶⁻⁵⁰. Преимущество комплексных солей перед простыми солями заключается в том, что они стабильны, хорошо растворимы в исходном спирте и не образуют летучих карбонилов металлов.

Карбоновые кислоты образуются легче из высших спиртов⁴³. Трудно идет реакция с метанолом при получении уксусной кислоты даже при $250-350^\circ$ и 250—300 атм. Из метанола образуется только уксусная, а из этанола — только пропионовая кислоты. Из высших спиртов получаются кислоты нормального и изостроения, причем последние преобладают. Из спиртов с высоким молекулярным весом образуются почти ис-

ключительно кислоты нормального строения. Реакция идет и с двухатомными спиртами с образованием двухосновных кислот:

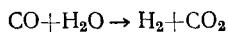


Эти кислоты, в свою очередь, можно восстановить до двухатомных спиртов и далее синтезировать α , ω -двуосновные кислоты с большей длиной цепи.

Из бутандиола-1,3 получена метилглутаровая и адипиновая кислоты. Высшие α , ω -диолы превращаются почти исключительно в соответствующие α , ω -двуосновные кислоты.

Лучшим катализатором реакции является иодид никеля. В присутствии хлорида или бромида никеля наблюдаются побочные реакции: отщепление воды от спирта с образованием простых эфиров; из высших спиртов получаются и олефины.

Адкинс и Розенталь⁵¹ проводили реакцию в присутствии карбонила никеля, хлористого никеля, соляной кислоты и воды. Карбонил никеля и воду брали в избытке, а хлористый никель и концентрированную соляную кислоту — в «кatalитических» количествах. Температура реакции была 300° для первичных и 275° для вторичных и третичных спиртов. Первичные спирты вступали в реакцию труднее всего с наименьшим выходом кислот. Алифатические спирты, первичные и вторичные, с одним и тем же числом атомов углерода в молекуле, превращались в одну и ту же кислоту, имевшую на один атом углерода больше и метильный радикал в α -положении к карбоксильной группе. Это считалось доказательством того, что промежуточно образуется один и тот же α -олефин. Из бутанола-1 и бутанола-2 получалась α -метилмасляная кислота с выходами 47 и 70% соответственно; из пентанола-1 и гептанола-2 — α -метилэнантовая с выходами 33 и 70%; из октанола-1 и октанола-2 — α -метилкаприловая с выходами 30 и 76%. Пентанол-1 реагировал слабо и превращался в α -метилвалериановую кислоту с выходом 16%. Неопентиловый спирт дал кислоты С₆ с выходом 21%, а третичный спирт — α , α -диметилмасляную кислоту с выходом 35%. Из 2-этилбутанола-1 получена α -метил- α -этилмасляная кислота с выходом 40%. Из циклических спиртов были исследованы циклопентанол; 3-циклогексилпропанол-1, 4-метилциклогексанол и декагидро- β -нафтоль, превратившиеся в циклопентанкарбоновую, α -метилциклогексанпропионовую, 4-метилциклогексанкарбоновую и, наконец, в декагидронанафтойную кислоты с выходами 84, 49, 53 и 35% соответственно. У гликолов одна гидроксильная группа карбоксилировалась, а другая восстанавливалась. Так, пентандиол-1,5 и гександиол-1,6 превращались соответственно в α -метилвалериановую и α -метилкапроновую кислоты. Необходимый для восстановления водород получался по реакции:



Жирноарomaticкие спирты превращались в алкилбензолы также восстановлением. β -(2-Оксиэтил)-нафталин давал смолу, которая, по-видимому, образовалась в результате полимеризации β -венилнафталина, продукта дегидратации исходного спирта.

Синтез карбоновых кислот и сложных эфиров из окиси углерода и спиртов при 200—300° и 200—400 атм с применением Ni-, Co- и Fe-катализаторов подробно исследовали Баттачария с сотрудниками^{52—58}. Был испытан ряд Ni- и NiI₂-катализаторов, отложенных на силикагеле. Они показали высокую активность. NiI₂ приготавляли растворением в иодистоводородной кислоте гидрата зажиси никеля, осажденного из нитрата едким кали.

Максимальный выход уксусной кислоты при парофазном синтезе из метилового спирта достигался при 180—230°, 260 атм и концентрации NiI_2 на силикагеле 84,2 %. При 180° метанол превращался за 2 часа на 46 % в уксусную кислоту, на 4 % в метилацетат и на 10 % — в газообразные продукты^{52, 53}.

Синтез уксусной кислоты из CO и метанола исследован⁵⁹ в паровой фазе и в присутствии 84,7 %-ного $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на силикагеле, который оказался высокоактивным. При давлении 260 атм и 175° 95 %-ный метанол превратился за 2 часа на 11 % в уксусную кислоту, на 4,2 % в метилацетат и на 16,5 % — в газообразные продукты. Никелевый катализатор давал меньше газообразных продуктов и больше уксусной кислоты.

По активности металлы располагаются в ряд: никель > кобальт > железо, а галоиды в ряд: иод > бром > хлор.

При 210°, начальном давлении 135 атм и времени контакта 2 часа, никель, кобальт и железо, отложенные в виде металлов, хлоридов или бромидов на кизельгуре или силикагеле, оказались мало активными. Конверсия метанола в уксусную кислоту составляла всего 0,5—4 %. Несколько активнее были катализаторы $\text{FeI}_2/\text{SiO}_2$ (85 : 15) и $\text{CoI}_2/\text{SiO}_2$ (84 : 16), в присутствии которых конверсия при 175° составляла соответственно 8,1 и 16,0 %. Наиболее активными были катализаторы, содержащие NiI_2 , причем на самом NiI_2 без носителя конверсия составляла всего 11,5 %. Катализаторы NiI_2 на кизельгуре, пемзе и каолине с отношением NiI_2 : носитель 70 : 30 характеризовались конверсией в 24,0; 21,2 и 14,5 % соответственно. Добавка CuI , MgO и ThO_2 снижала активность.

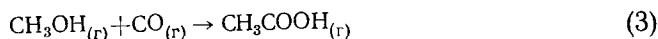
ТАБЛИЦА 2

Температура, °C	Давление, атм	Константа равновесия, K_p
25	1	$3,55 \cdot 10^{14}$
150	1	$9,772 \cdot 10^7$
210	1	$1,059 \cdot 10^6$
250	1	$1,00 \cdot 10^5$
400	1	$1,514 \cdot 10^2$
300	1	$7,943 \cdot 10^3$
300	100	$1,299 \cdot 10^4$
300	200	$1,496 \cdot 10^4$
300	300	$1,552 \cdot 10^4$

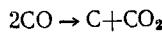
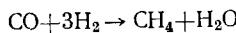
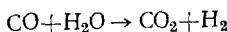
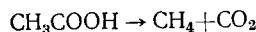
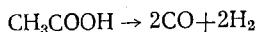
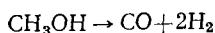
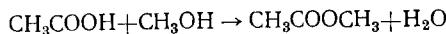
ТАБЛИЦА 3

Температура, °C	Давление, атм	Константа равновесия, K_p
25	1	$1,514 \cdot 10^{11}$
210	1	$5,105 \cdot 10^2$
400	1	$1,349 \cdot 10^{-1}$
300	1	3,715
300	100	6,7
300	200	8,0
300	300	8,6

Лучшим катализатором оказался $\text{NiI}_2/\text{SiO}_2$ (84 : 16), в присутствии которого конверсия метанола составляла 37 %. При оптимальных условиях (265 атм, 200°) на этом катализаторе метанол превратился на 40 % в уксусную кислоту. Лучший из кобальтовых катализаторов имел состав $\text{CoI}_2/\text{SiO}_2$ (84 : 16); конверсия в этих условиях составляла 18,8 %. В табл. 2 приведены константы равновесия для реакции⁵³:

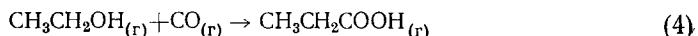


Наряду с реакцией (3) протекают и побочные реакции, в том числе:

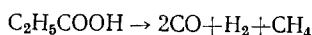
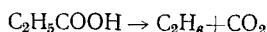
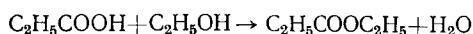


Баттачария с сотрудниками⁵³ провели также исследование реакции образования пропионовой кислоты из этанола и окиси углерода. При 210°, начальном давлении 135 атм и времени контакта 2 часа, Ni, Co и Fe в виде металлов, хлоридов и бромидов металлов на носителях были малоактивны. Конверсия этанола в пропионовую кислоту составляла 1,7—4,0 %. В присутствии катализаторов CoI_2 , NiI_2 и FeI_2 на SiO_2 в соотношении $\text{MeI}_2/\text{SiO}_2 = 85 : 15$; конверсия при 175° составляла 14,6; 25,3 и 8,1 % соответственно. При оптимальных условиях (230° и 280 атм) конверсия на катализаторах CoI_2 и NiI_2 была равна 22,3 и 37,3 %.

В табл. 3 приведены константы равновесия для реакции:



Помимо основной реакции (4) протекают и побочные:



и некоторые другие реакции.

Натта и Пино⁶⁰ применили карбонил никеля для синтеза уксусной кислоты из окиси углерода и метанола при 230—250° и 400—600 атм. В безводную реакционную смесь добавляли до 0,4 моля метилового эфира и 0,2 моля бромистого метила на 1 моль метанола. Выход уксусной кислоты составлял 66,5 %.

В синтезе низкомолекулярных насыщенных кислот и их эфиров из окиси углерода и спиртов можно применять разные кобальтовые катализаторы. В синтезе уксусной кислоты и ее метилового эфира катализатором служит уксуснокислый кобальт⁶¹. В реакционную смесь добавляют бромистый этилен и большой избыток диметилацетамида. Реакцию проводят при 200—700 атм и 200—250°. Продукт реакции содержит 79 % уксусной кислоты и 5 % метилацетата.

Реакцию можно проводить таким образом, что получаются только сложные эфиры. При взаимодействии окиси углерода с метанолом (220° и 650—700 атм) в присутствии 2—10 % (от спирта) карбонила или гидрокарбонила кобальта, а также самого кобальта или его окисла образуется в течение 1 часа до 15 % метилацетата⁶². Температура реакции не должна превышать 300°, во избежание образования уксусной кислоты и пропионового альдегида. Метилацетат получается в этих условиях в присутствии ацетата кобальта. Конверсия метанола составляет 7 % за 0,5 часа. В реакционной среде находится также вода. Небольшие количества водорода повышают скорость реакции. Конверсия за 0,5 часа возрастает до 25 %, если отношение $\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 1$ ⁶³. Применяя в качестве катализатора сплав $\text{Ni} : \text{Co} = 17 : 1$ с добавкой небольших количеств NH_4I и BiI_2 (или $\text{Bi} + \text{I}_2$), получают из CO и бутандиола-14 адипиновую кислоту с выходом 45 %, а из CO и бутиrolактона — глутаровую кислоту⁶⁴.

Синтез уксусной кислоты из CO и метанола приводят с применением в качестве катализатора галоидного серебра или его смеси с галогенидами другого металла⁶⁵ в присутствии воды при 300° и 100 атм.

Кох и Хааф^{66, 67} осуществляли синтез карбоновых кислот взаимодействием спиртов (или олефинов) с муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии большого избытка концентрированной серной кислоты, служившей как для дегидратации муравьиной кислоты и спиртов с образованием соответственно CO и олефинов, так и катализатором присоединения CO к олефинам. Окись углерода присоединялась

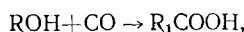
по правилу Марковникова, и во всех случаях получались кислоты, имевшие разветвления в α -положении к карбоксильной группе. Реакцию проводили при комнатной температуре и молярном отношении спирта, муравьиной и серной кислоты равном 1:2—4:8—12. Таким образом, в реакционной среде постоянно поддерживалась насыщенная концентрация окиси углерода. Продукт реакции разлагали водой и карбоновую кислоту извлекали из выделившегося органического слоя.

Пропиловый спирт в указанных условиях не образует кислот. Между тем оба *n*-бутиловых спирта превращаются со средними выходами в α -метилмасляную кислоту. Трет.-бутиловый спирт с хорошим выходом превращается почти исключительно в триметилуксусную кислоту. Пентанол-1 и пентанол-2 образуют с выходом 80% смесь, содержащую 80% α,α -диметилмасляной кислоты и 20% высших, в основном C_{11} , кислот. 2,3,3-Триметилбутанол дает с выходом 90% $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -тетраметилмасляную кислоту.

Из неопентильного спирта синтезирована α , α -диметилмасляная кислота, из 2,2-диметилбутанола — смесь (1:2) α,α -диметилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот; из 2,2-диметилпентанола — α,α -диметилкапроновая и α -метил- α -этилвалериановая кислоты (также в отношении 1:2). В этих синтезах выход кислот достигал 82—85%.

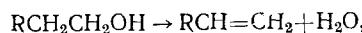
При реакции с циклопентанолом получена с 26%-ным выходом смесь циклопентанкарбоновой и димерной *цикло*-декалинкарбоновой кислот (1,7:1). Циклогексанол превратился с 78%-ным выходом в смесь, содержащую 78% 1-метилцикlopентанкарбоновой, 9% циклогексанкарбоновой и 13% C_{13} -кислот. β -Декалол образует с выходом 95% смесь *транс*- и *цикло*-декалинкарбоновых кислот в отношении 1:4. Весьма однородный продукт дают первичные циклические спирты типа неопентилового спирта. Так, 1-метил-1-метилолцикlopентан превратился с расширением цикла исключительно в 1-метилциклогексанкарбоновую кислоту с выходом 95%. 1-Метил-1-метилолуциклогексен и 1-этил-1-метилолциклогексан реагируют, сохраняя шестичленное кольцо, с удлинением боковой цепи, образуя соответственно 1-этилциклогексанкарбоновую и 1-*n*-пропилциклогексанкарбоновую кислоты с выходом 86—87%.

Осуществлен синтез карбоновых кислот^{68, 69} взаимодействием спирта с окисью углерода при 50—90 атм и 15—20° в присутствии концентрированной серной кислоты. Формально можно рассматривать этот синтез как присоединение CO к спирту при одновременной изомеризации углеводородного радикала:

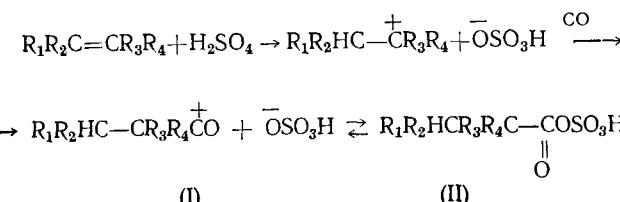


где R_1 — более разветвленный радикал, чем R с тем же числом атомов углерода.

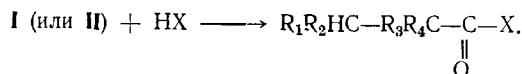
Однако химизм этого процесса на первой стадии может быть представлен либо дегидратацией спирта в олефин:



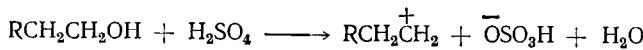
который далее реагирует по схемам:



или



либо путем непосредственного превращения спирта в карбоний-ион по реакции:



Второе направление более вероятно; это подтверждается получением карбоновых кислот из спиртов типа неопентилового, которые не могут непосредственно дегидратироваться в олефины⁶⁷.

Синтез кислот и их эфиров проводили таким образом, что в первой стадии реагировали спирт, CO и серная кислота, а во второй — к реакционной смеси добавляли избыток воды или метилового спирта. В первом случае получали карбоновые кислоты, во втором — их метиловые эфиры с примесью самих карбоновых кислот. Общий выход эфиров и кислот алифатических спиртов C₃—C₅ возрастал с повышением молекулярного веса спирта и доходил до 85 %. Спирты изостроения вступали в реакцию более активно, чем спирты нормального строения с тем же молекулярным весом. Выход эфиров и кислот из алифатических спиртов C₆—C₉ оставался, примерно, на одном уровне (76—82 %), независимо от величины молекулярного веса. Выход эфиров и кислот из циклических спиртов (циклогексанола и ментола) достигал 91—94 %.

В качестве главных продуктов реакции были получены следующие кислоты (и их эфиры): из пропилового и изопропилового спиртов — изомасляная, из n-бутилового — α-метилмасляная, из изобутилового — триметилуксусная, из n-амилового — α,α-диметилмасляная и α-этилмасляная (в отношении 1,7 : 1), из изоамилового — α,α-диметилмасляная, из n-гексилового — α,α-диметилвалериановая и α-этилвалериановая, из n-гептилового — α,α-диметилкапроновая и α-этилкапроновая, из n-нонилового спирта — α,α-диметилкаприловая, из циклогексанола — 1-метилцикlopентанкарбоновая-1 и циклогексанкарбоновая, из ментола — ментанкарбоновая (1-метил-4-изопропилциклогексанкарбоновая-3) кислота.

Из данных, изложенных в этом разделе, следует, что реакция окиси углерода со спиртами может протекать по трем различным направлениям с образованием соответственно эфиров муравьиной кислоты, карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот. Эфиры муравьиной кислоты образуются в присутствии алкоголятов щелочных металлов при повышенной температуре (100—300°) и высоком давлении (200—1000 atm). Синтез карбоновых кислот и их эфиров осуществляется примерно при тех же температурах и давлениях в присутствии кобальтовых, никелевых и железных катализаторов или же кислотных катализаторов (фосфорная кислота, фтористый бор). В присутствии концентрированной серной кислоты синтез может быть проведен при комнатной температуре и давлении 50—90 atm в две стадии. В первой реагирует спирт, CO и серная кислота, а во второй — добавляют избыток воды или метанола и получают соответственно карбоновые кислоты или их эфиры.

3. Реакции окиси углерода с олефинами и водой

При изучении взаимодействия окиси углерода со спиртами Харди³⁵ сделал предположение, что сначала происходит дегидратация спиртов в олефины, которые далее реагируют с окисью углерода и водой, образуя карбоновые кислоты. Это было им подтверждено экспериментально получением карбоновых кислот из олефинов, окиси углерода и воды⁷⁰. Синтез осуществлялся при 200—300° и 150—200 atm в присутствии 87 %-ной фосфорной кислоты.

Синтез карбоновых кислот из олефинов, окиси углерода и воды при 130—375° и давлениях до 700 атм описан в ряде патентов, в которых в качестве катализаторов предлагаются фосфорная, борная, мышьяковая⁷¹ иmonoхлоруксусная кислоты, ацетилхлорид на активированном угле⁷², а также галогениды Ba и Ca⁷³. Часто применяли и трехфтористый бор⁷⁴. Из тетраметилэтилена и CO при 75—77° и давлении 400 атм в присутствии $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получили 2,2,3-триметилмасляную кислоту с количественным выходом⁷⁵. Из этилена, пропилена и CO при 110° и давлении до 900 атм в присутствии BF_3 получен этиловый эфир α,α -диметилмасляной кислоты⁷⁶. В тех же условиях из смеси C_2H_4 и CO (3:5) в присутствии $\text{BF}_3 \cdot 1,7\text{ H}_2\text{O}$ получен этиловый эфир α -метил- α -этилмасляной кислоты⁷⁷.

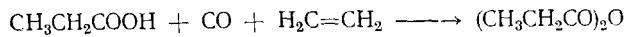
Соединения общей формулы $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}'\text{CH}_2\text{X}$, где R может быть атом H или алкил от C_1 до C_6 или фенил, а R' — алкил или фенил (но не H, так как в этом случае реакция не идет) и X — галоид, при реакции с CO при 60—150° и 200—2000 атм в присутствии $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуют α,α -диалкил- β -галоидпропионовые кислоты⁷⁸. Двухосновные карбоновые кислоты и их эфиры получаются реакцией алифатических ненасыщенных монокарбоновых кислот и их эфиров с CO и водой при 75—300° и 400—1000 атм в присутствии BF_3 . Отношение исходной кислоты, BF_3 и воды равно 3:1:3. В молекуле исходной кислоты двойная связь должна быть отделена от карбоксильной группы по крайней мере двумя атомами углерода³².

При синтезе карбоновых кислот из олефинов, CO и воды применяют в качестве катализаторов карбоновые кислоты, которые должны образоваться при реакции, или другие⁷⁹. Из этилена, CO и воды (в отношении 0,9:1:2) при 290° и начальном давлении 133 атм в присутствии пропионовой кислоты получена эта же кислота с выходом 71%.

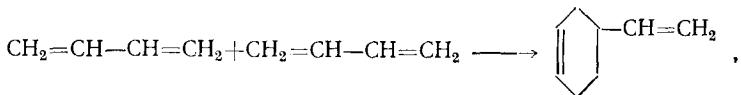
Большое распространение как катализаторы реакции олефинов, CO и воды получили карбонилы никеля и кобальта и их соли, переходящие в ходе процесса в карбонилы. Тонкоизмельченный металлический никель как катализатор этой реакции был отмечен еще в 1934 г.⁸⁰.

В 1940 г. Реппе с сотрудниками распространили разработанный ими метод карбоксилирования ацетиленовых соединений в присутствии карбонила никеля и солей никеля на олеиновые соединения с целью получения насыщенных карбоновых кислот и их производных⁴². Катализатором в этих реакциях служит карбонил никеля. При реакции исходили как из олефинов, так и из их функциональных производных: ненасыщенных спиртов, кислот и др.⁸¹. Карбоксилирование олеиновых соединений, так же как и карбоксилирование ацетиленовых⁸², можно проводить либо со стехиометрическими количествами карбонила никеля в присутствии кислоты, необходимой для растворения никеля, причем карбонил является источником CO (метод А); либо с применением CO и «катализитических» количеств карбонила никеля, его солей или металлического никеля (метод Б). Олефин и соединение с подвижным водородом реагируют одновременно. Реакция протекает при более высоких температурах и давлениях, чем в случае ацетиленовых соединений, а именно при 100—200 атм и 160—190° по методу А и 230—285° по методу Б. Высокие давления в методе Б позволяют обходиться без добавления кислоты для связывания никеля, ввиду того, что из него в этих условиях образуется карбонил никеля.

Продукты реакции представляют собой насыщенные карбоновые кислоты или их производные. Образующаяся кислота при дальнейшем действии олефина и CO может превратиться в ангидрид:



Наряду с кислотами нормального строения образуются и разветвленные, главным образом α -метилзамещенные. Из этилена гладко получалась пропионовая кислота наряду с ее ангидридом. Пропилен превращался в смесь примерно равных количеств масляной и изомасляной кислот; изобутилен — в смесь, состоявшую из изовалериановой кислоты с примесью триметилуксусной; 2-этилгексен-1 — в смесь 2-метил-2-этилкапроновой и 3-этилэнантовой кислот. Из циклогексана, циклооктена и октадецилена-1 образовались циклогексанкарбоновая, циклооктанкарбоновая и α -метилстеариновая кислоты. Из бутадиена-1,3 в результате диенового синтеза предварительно образуется 1-винилциклогексен-3:



который далее превращался в смесь 2- и 3-винилциклогексанкарбоновых и α - и β -(циклогексенил-3)-пропионовых кислот. В более жестких условиях метода Б ($\text{CO} + \text{карбонил никеля}$) образовалась смесь дикарбоновых кислот, а именно α - и β - (3- и 4-карбоксициклогексил)-пропионовых кислот. Из диаллила получали 2- и 3-метил-4-винилмасляные и соответствующую дикарбоновую кислоты. Попытка карбоксилировать стирол не привела к положительному результату, так как он в этих условиях полимеризовался. Ненасыщенные спирты превращались в оксикислоты, полиэфиры и лактоны. Однако из аллилового спирта образовались кротоновая кислота (по-видимому, путем дегидратации первичной γ -оксимасляной кислоты), лактон и полимер метакриловой кислоты. Ненасыщенные карбоновые кислоты, содержащие двойную связь, при карбоксилировании давали насыщенные дикарбоновые кислоты и их производные. Из олеиновой кислоты получена смесь гептадекандикарбоновых-1,8 и -1,9 кислот и небольшие количества оксистеариновой кислоты.

При реакции в жидкой фазе применяют⁸³ инертные жидкости (арomaticеские и нафтеновые углеводороды, кетоны), а в газовой фазе в качестве разбавителя берется углекислый газ, который способствует также подавлению реакции водяного газа. В этих условиях выход пропионовой кислоты из этилена при $300-375^\circ$ и $450-740 \text{ atm}$ в присутствии карбонила никеля составлял 40%, а масляной и изомасляной кислот (в отношении 2:1) из пропилена — 76%.

В присутствии катализатора, содержащего 65% карбонила никеля, 10% хлористого никеля и 25% соляной кислоты из октена-1 при 300° и 300 atm была получена с выходом 33% α -метилкапроловая кислота⁸⁴.

В присутствии Ni-катализатора, промотированного HІ, реакция проходит быстрее и с более высокими выходами кислот⁸⁵. При 300° и 400 atm в присутствии ацетата никеля гексен-1 реагирует с CO и водой медленнее, чем пентен-1; пентен-2 еще медленнее, а 2-метилбутен-2 вообще не реагирует. Если к Ni-катализатору добавить 0,013 моля HІ (на 1–1,5 моля олефина), скорость карбоксилирования пентена-1, пентена-2 и гексена-1 возрастает в 40 раз, а 2-метилбутен-2 реагирует со скоростью, равной половине этой скорости. Общий выход кислот достигает 90%. Из пентена-1 и пентена-2 получены одни и те же кислоты: капроновая и 2-метилвалериановая, из гексен-1 — смесь энантовой и 2-метилкапроновой кислот, из 2-метилбутена-2 — смесь по крайней мере трех кислот: 3-метилвалериановой, 4-метилвалериановой и 2,3-диметилмасляной. В присутствии непромотированного катализатора из пентена-1 и гексена-1 получаются продукты, содержащие 40% кислот с прямой цепью и 60% кислот с разветвленной цепью, для пентена-2 эти цифры составляли 30 и 70% соответственно. При промотировании катализатора количество кислот с прямой цепью возрастает до 47 и 44% соответственно.

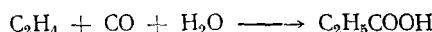
Значительное применение получили в реакции и катализаторы на основе кобальта. В присутствии карбонила кобальта из этилена, CO и воды получали пропионовую кислоту при 270—290° и 300—600 атм⁸⁶. При 285° и 200 атм ее выход составлял 85%^{87,88}.

Эрколи⁸⁹ изучил условия синтеза карбоновых кислот из олефинов, CO и воды в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Применение растворителей снижает температуру реакции до 120—125° и давление до 100—300 атм. Выход кислот достигает 80—90%. Возрастание разветвленности исходного олефина затрудняет реакцию. Однако кобальтовый катализатор склонен вызывать побочные реакции; например, при карбоксилировании этилена образуются значительные количества диэтилкетона⁸³.

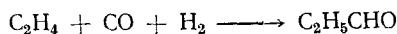
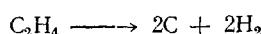
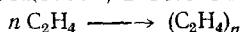
Карбоксилирование циклогексена в присутствии октакарбонила кобальта протекает со скоростью, пропорциональной концентрации воды и квадратному корню из концентрации циклоолефина. Максимальная скорость реакции при 156° достигается при 165—210 атм. При более низких давлениях скорость реакции прямо пропорциональна давлению; при более высоких давлениях (выше 340 атм)— обратно пропорциональна давлению. Скорость реакции увеличивается с повышением концентрации Co⁹⁰.

Синтез пропионовой кислоты с выходом 50—85% осуществлялся в присутствии пропионата или бутириата кобальта в водной среде при 200—250°, 135—270 атм и отношении $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} = 1 : 3$. Побочно образуются диэтилкетон и CO_2 . При содержании в реакционной среде более 28% CO_2 катализатор дезактивируется⁹¹. В присутствии формиата кобальта в водном растворе триметиламина при 220° и 300 атм пропионовая кислота получалась из этилена, CO и воды с выходом 55%⁹². На катализаторе Co—Fe—ThO₂—MgO—кизельгур (30:1:2:2:65), восстановленном в токе H_2 при 400°, из смеси $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO}$ (1:1) при 180° и 340 атм в паровой фазе в присутствии воды получена пропионовая кислота при конверсии 10—13% за 3 часа⁹³. В присутствии $\text{CoI}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{NiI}_2/\text{SiO}_2$ (50:50) при 230—300° и 300 атм за 3 часа выход этой кислоты составлял соответственно 7,3 и 27,9%⁵⁴.

Помимо основной реакции:



протекает ряд побочных процессов, в том числе:



Образование полиэтилена протекает на катализаторах, подвергшихся длительному восстановлению.

Карбоновые кислоты могут быть синтезированы из олефинов и CO также в присутствии водных растворов солей железа⁹⁴.

Из приведенных данных следует, что одностадийный синтез карбоновых кислот из олефинов, CO и воды, при наличии всех исходных реагентов в реакционной смеси, требует применения повышенной температуры (100—350°) и высокого давления (200—1000 атм).

Новым этапом является двухстадийный синтез карбоновых кислот, осуществленный в 1955 г. Кохом^{95, 96}. В первую стадию олефин реагировал с CO в присутствии 96%-ной серной кислоты, во второй стадии при разложении реакционного комплекса водой образовывались карбоновые кислоты. Кислоты получались с хорошими выходами в очень мягких условиях при 0—50°, давлении 1—100 атм и энергичном пере-

мешивании. Обычно реакция идет по правилу Марковникова: пропилен превращался только в изомасляную кислоту, бутен-1 и бутен-2 — в α -метилмасляную, а изобутилен преимущественно в триметилуксусную кислоту. Повышение давления тормозит полимеризацию олефинов и изомеризацию углеродной цепи. Пентен-2 при 5 atm превращался с выходом 59% в смесь приблизительно равных количеств кислот C_6 , C_{11} , C_{16} и C_{21} , причем единственная C_6 кислота была α,α -диметилмасляная. При 100 atm из пентена-2 образовалась с выходом 70% смесь α -метилвалериановой и α -этилмасляной кислот с небольшой примесью α,α -диметилмасляной и высших кислот. Те же кислоты образовались и из пентена-1. Из трех *n*-гексенов получены 4 изомерных C_7 кислоты: α -метилкапроновая, α,α -диметилвалериановая, α -этилвалериановая и α -метил- α -этилмасляная. Эти кислоты получены также из 2-метилпентена-1,2-этилбутена-1 и 3-метилпентена-2, а из 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутена-1 синтезирована α,α,β -триметилмасляная кислота. Из дизобутилена и триизобутилена получены соответственно 2,2,4,4-тетраметилвалериановая и метилдинеопентилуксусная кислота. В дальнейшем было показано, что при большом избытке серной кислоты CO может быть заменена муравьиной кислотой и в этом случае реакция проходит при атмосферном давлении⁶⁶. Этим методом из пентена-2 синтезирована смесь кислот, содержащая 80% α,α -диметилмасляной кислоты и 16% димерных C_{11} кислот; из гексена-1 — α,α -диметилвалериановая, α -метил- α -этилмасляная и димерные C_{13} кислоты; из децена-1 получены с выходом 84% исключительно кислоты C_{11} , преимущественно третичные. В продукте, полученном из разветвленных олефинов, кислота, имеющая на один атом углерода больше, чем исходный олефин, не является главной составной частью, а полученная смесь содержит все изомеры димерных кислот, наряду с кислотами, содержащими другое число атомов углерода.

Исходный олефин может быть заменен на спирт или алкилхлорид^{68, 69}.

Весьма интересным развитием этого метода является установление возможности синтеза карбоновых кислот из парафинов в условиях кислотного катализа⁹⁷. Из смесей олефина (или спирта) с изопарафином (или циклопарафином) и с применением муравьиной и избытка серной кислот рядом с ожидаемыми кислотами, получались также такие, которые происходят из насыщенного углеводорода. Эту реакцию можно объяснить переносом гидрид-иона из изопарафина или циклопарафина к карбоний-иону, образующемуся при взаимодействии олефина с серной кислотой. Таким образом, из насыщенного углеводорода образуется новый карбоний-ион, который, реагируя далее с окисью углерода и водой, дает карбоновые кислоты. Так, например, из третичного бутилового спирта и изопентана, наряду с триметилуксусной кислотой, получается также α,α -диметилмасляная кислота. Выход обменной кислоты достигает 74%. С ростом длины цепи изопарафинов и удалением разветвления от конца прямой цепи, выход обменной кислоты уменьшается. Из циклопарафинов, не содержащих боковой цепи, карбоновые кислоты образуются с сужением цикла: 1-метилцикlopентанкарбоновая-1 из циклогексана, 1-метилциклогексанкарбоновая-1 из циклогептана и 1-этилциклогексанкарбоновая из циклооктана. Синтез карбоновых кислот из парафинов методом гидридного смещения может быть осуществлен и реакцией с окисью углерода под давлением в присутствии большого избытка серной кислоты. Благоприятные условия реакции можно подобрать исходя из того, что карбоний-ион, первоначально образующийся из олефина, может реагировать дальше двумя путями: или непосредственно присоединять окись углерода, или же вступать в реакцию обмена с парафинами. Из этих двух конкурирующих реакций только первой способствует высокое давление. В соответствии с этим

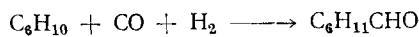
синтез обменных кислот происходит только при давлении ниже 20 атм; например, в синтезе из пары пропилен — метилцикlopентан максимальный выход кислот (52%) достигается при давлении 5 атм.

Из изложенных в этом разделе данных явствует, что: реакция окиси углерода с олефинами и водой протекает с образованием тех же карбоновых кислот и их эфиров, которые образуются при реакции окиси углерода с соответствующими спиртами. Обе реакции идут в присутствии одних и тех же катализаторов — соединений кобальта, никеля, железа, фосфорной кислоты, фтористого бора, и примерно в одинаковых условиях — при повышенной температуре (100—350°) и высоком давлении (200—1000 атм). Реакция может быть осуществлена в две стадии и в очень мягких условиях (0—50°, 1—100 атм) с высоким выходом карбоновых кислот в присутствии кислотных катализаторов, в особенности серной кислоты. В первой стадии с катализатором взаимодействуют олефин и окись углерода; во второй стадии вводят третий компонент — воду.

4. Реакции спиртов и олефинов с окисью углерода

Когда реакции образования карбоновых кислот из олефинов и окиси углерода протекают в присутствии спиртов, среди продуктов реакции могут преобладать сложные эфиры. Так, при взаимодействии олефинов, спиртов и СО над активированным углем, пропитанным фосфорной кислотой, получалась смесь карбоновых кислот, сложных и простых эфиров⁹⁸. Синтез сложных эфиров из олефинов, спиртов и СО проводили Реппе с сотрудниками⁸² в присутствии карбонилобразующих металлов или их производных. Реакции протекали при 100—200 атм и 160—190° при применении стехиометрических количеств Ni(CO)₄ (метод А) и при 270—285° при применении СО и «кatalитических» количеств Ni-соединений (метод Б). Можно применять активаторы, например минеральные кислоты, повышающие выход сложных эфиров. В жидкой фазе в инертных растворителях в присутствии NiI₂ и уксусной кислоты получен этиловый эфир изопеларгоновой кислоты с выходом до 95%. Из этилена, СО и бутилового спирта в присутствии небольших количеств пропионовой кислоты и Ni(CO)₄ получен с выходом 72% бутилпропионат. Одновременно образовалось 12% пропионового ангидрида^{99, 100}. В присутствии галогенидов Ni наряду с основной протекает ряд побочных реакций, в частности реакции этерификации и переэтерификации, гидролиза сложных эфиров, карбоксилирования. Образуются также высшие кислоты и полиолефины. Водород, возникающий в результате реакции водяного газа, не гидрирует олефины, а расходуется на формилирование олефинов в альдегиды и гидрирование последних в спирты.

Натта и Пино с сотрудниками^{101, 102} широко применяли в синтезе сложных эфиров из олефинов, окиси углерода и спиртов катализаторы на основе кобальта, распространив опыт по карбоксилированию ацетиlena в акрилаты на олефины, циклоолефины и полиолефины. Они применяли металлический кобальт на диатомите. Реакция протекала при 100—200° и 10—200 атм. Из циклогексена, СО и избытка метанола получен метиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты с выходом 76—86%¹⁰³. Побочно образовался в небольших количествах гексагидробензойный альдегид по реакции:



В тех же условиях из циклогексена, СО и небольшого избытка бутилового спирта получена смесь гексагидробензилбутиратов, бутилгек-

сагидробензоата, гексагидробензилгексагидробензоата, бутилбутираты, гексагидробензилового спирта, метилгексагидробензоата, гексагидробензойного альдегида¹⁰⁴. Из метилового эфира кротоновой кислоты, метанола и CO при 192 atm и 200° получен метиловый эфир метилянтарной кислоты с небольшой примесью β-формилмасляной кислоты. Из бутилового эфира кротоновой кислоты, бутилового спирта и CO получен с выходом 70—79% бутиловый эфир метилянтарной кислоты. Побочно образовались бутиловые эфиры масляной и β-формилмасляной кислот. Из бутилена, CO и метанола получен метиловый эфир валериановой кислоты с выходом 25%¹⁰⁵. Аналогично синтезированы эфиры пропионовой, масляной и изомасляной кислот. Выход сложных эфиров при участии метилового спирта значительно выше, чем с высшими спиртами, так как побочные реакции играют меньшую роль. Отмечено, что термодинамические условия реакции карбоксилирования более благоприятны, чем при карбонилировании (оксосинтезе), однако практически карбоксилирование протекает медленнее из-за кинетических факторов^{103,106}. В качестве катализаторов применялись кобальтовые соли карбоновых кислот¹⁰⁵. Над этими катализаторами тройная смесь CO, олефинов и вторичных спиртов реагирует в сторону образования кетонов. Из CO, этилена и изопропилового спирта в присутствии маслянокислого кобальта и закиси кобальта получены с количественным выходом ацетон и диэтилкетон.

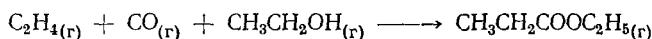
ТАБЛИЦА 4

Температура, °C	Давление, atm	Константа равновесия, K _p
25	1	1,135·10 ¹⁵
100	1	6,86·10 ⁸
200	1	4,06·10 ³
300	1	1,610
230	1	2,79·10 ²
230	100	4,378·10 ²
230	200	4,639·10 ²
230	250	4,64·10 ²

Из этилена и циклогексанола аналогично получены диэтилкетон и циклогексанол с выходом 70%. Реакция протекает при 225—300° и 600—750 atm¹⁰⁷.

При реакции циклогексена с CO и большим избытком метанола (165°, 60—390 atm) в присутствии (CO(CO)₄)₂ образуется метиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты с примесью диметилацетала гексагидробензальдегида. Образование ацетала благоприятствует низкое молярное отношение спирт : олефин, высокая концентрация раствора соли CO, низкое давление CO и высокая температура. Реакция имеет нулевой порядок по олефину и первый порядок по метиловому спирту. Скорость ее проходит через максимум при давлении 60—90 atm¹⁰⁸.

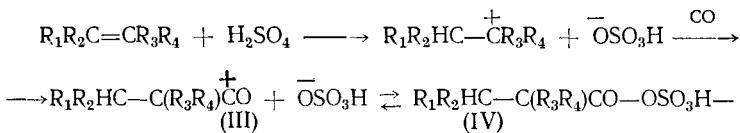
Баттачария с сотрудниками⁵⁴ применяли CoI₂, NiI₂ и FeI₂, отложенные на SiO₂ в отношении 50 : 50. При 300 atm и 230—300° из этилена, CO и метанола получался метилпропионат с выходами 26,0; 20,0; и 27,1% соответственно. Этилпропионат получался при замене метанола на этанол с выходом 25,1; 24,4 и 23,5%. В табл. 4 приведены константы равновесия для реакции:



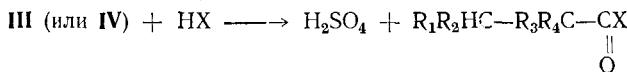
Реакция между олефинами, CO и спиртами может быть осуществлена при 80—200° и 600—1000 atm в присутствии растворимых в спирте солей благородных металлов VII группы (Pt, Pd, Rh, Ir) и растворимых в спирте солей олова и германия. При этих условиях были получены из этилена, CO и метанола, этанола, изопропанола, бутанола и циклогексанола соответственно метиловый, этиловый, изопропиловый, бутиловый и циклогексиловый эфиры пропионовой кислоты. Аналогично из аллена или аллилена, CO и метанола синтезирован метиловый эфир метакриловой кислоты, а из цис-бутена-2, CO и метанола — метиловый эфир α-метилмасляной кислоты¹⁰⁹.

Таким образом, синтез сложных эфиров карбоновых кислот, так же как и синтез самих карбоновых кислот протекает при жестких условиях и требует применения повышенной температуры и высокого давления. Авторам данной статьи удалось в 1958 г. осуществить двухстадийный синтез эфиров карбоновых кислот в значительно более мягких условиях, а именно при $20-40^\circ$ и $20-80$ atm¹¹⁰⁻¹¹⁸.

Растворы карбоновых кислот в концентрированной серной кислоте легко этерифицируют метанол¹¹⁹. Предположено, что при взаимодействии карбоновых кислот с серной кислотой образуются ацилсерные кислоты, дающие с метиловым спиртом сложные эфиры. Кох^{67, 94, 95} получал карбоновые кислоты разложением водой реакционной смеси, образовавшейся из олефинов и CO в присутствии концентрированной серной кислоты. При сопоставлении этих результатов и анализе возможной природы реакционного комплекса из CO, олефина и серной кислоты мы предположили, что и в этом случае должны образовываться ацилсерные кислоты. Последние могут находиться в равновесии с ацилий-ионами:



Формы (III) и (IV) должны обладать ацилирующими свойствами и переводить соединения с подвижным водородом в производные карбоновых кислот:



В частном случае, когда $X=OH$, они должны, по реакции Коха, давать карбоновые кислоты. При $X=OR$, т. е. со спиртами, формы **III** и **IV** должны превращаться в сложные эфиры, что подтвердились нашими опытами. При взаимодействии комплекса, образовавшегося из олефина, CO и серной кислоты со спиртом (метиловым или этиловым) были получены соответствующие эфиры карбоновых кислот. Выход эфиров составлял 60—85% от исходного олефина и 70—100% от поглощенной CO. Исходными веществами в реакции карбалкоксилирования были α -олефины нормального строения $C_4—C_{10}$, изобутилен, все изомерные пентены, а также некоторые циклоолефины: циклопентен, циклогексен и дигидродициклопентадиен. Основным продуктом реакции с α -олефинами нормального строения являются сложные эфиры α,α -диметилалкановых кислот, имеющих на один атом углерода больше, чем исходный олефин. Из бутена-1 получен эфир α -метилмасляной кислоты; из изобутилена — эфир триметилуксусной кислоты; из пентена-1, гексена-1, гептена-1, октена-1, нонена-1 и децена-1 — эфиры α,α -диметилмасляной, α,α -диметилвалериановой, α,α -диметилкапроновой, α,α -диметилэнантовой, α,α -диметилкаприловой и α,α -диметилпелargonовой кислот соответственно. Из изомерных амиленов получается главным образом эфир α,α -диметилмасляной кислоты; из циклопентена — эфиры циклопентанкарбоновой и цис-декалинкарбоновой-9 кислот; из циклогексена — эфиры 1-метилцикlopентанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот, почти в равных количествах. Из дигидродициклопентадиена — эфир 4,7-эндометиленгидринданкарбоновой кислоты.

При синтезе эфиров карбоновых кислот из CO, спиртов и олефинов в присутствии серной кислоты, так же как и при синтезе самих карбоновых кислот из олефинов, CO и воды (см. стр. 1000), в реакцию

могут быть вовлечены насыщенные углеводороды посредством процесса гидридного перемещения. Для этого исходят из смеси парафинов или циклопарафинов с олефинами или спиртами. Образующиеся в первой стадии из олефинов или спиртов ионы карбония соединяются с гидрид-ионами, возникающими из парафинов или циклопарафинов, содержащих водород при третичном атоме углерода. Последние при отдаче гидрид-ионов превращаются в карбоний-ионы. Таким образом, в первой стадии из парафинов возникали карбоний-ионы, которые затем присоединяют CO и превращаются в ацилий-ионы. Во второй стадии добавляют метанол, который реагирует с ацилкарбоний-ионами с образованием метиловых эфиров карбоновых кислот.

Наиболее полно реакция перемещения гидрид-ионов прошла в паре изопентан — трет.-бутиanol; в этом случае 93% эфиров было получено из изопентана и только 7% из трет.-бутианола. Отношение эфиров кислот, полученных в результате обмена и прямого синтеза из пары изопентан — ментол было 1:1, из пары изопентан — циклогексен — 1:1,3—1,5 и из пары изопентан — изононилены — 1:2,2. Метилциклогексан вступал в реакцию гидридного перемещения с трет.-бутианолом, триизобутиленом, циклогексеном и изонониленами на 80, 73, 50 и 24%, соответственно. Реакция гидридного перемещения *n*-гексана с трет.-бутианолом, циклогексеном и изонониленами не идет, очевидно, ввиду отсутствия водорода при третичном атоме углерода.

Таким образом, при взаимодействии окиси углерода одновременно с олефинами и спиртами образуются сложные эфиры карбоновых кислот с примесью самих карбоновых кислот.

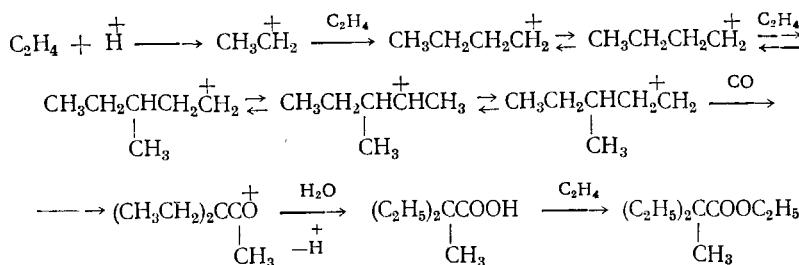
Образование эфиров карбоновых кислот протекает при тех же условиях и на тех же катализаторах, что и реакция окиси углерода со спиртами и реакция окиси углерода с олефинами и водой.

5. О механизме реакций карбоксилирования

При реакциях карбоксилирования при помощи окиси углерода и в частности при синтезе этим методом кислот и сложных эфиров применяются в качестве катализаторов минеральные кислоты, в особенности фосфорная и серная, их соли (фосфаты), BF₃, металлы Co, Ni и Fe в восстановленном состоянии, их окислы, галогениды, карбонили. Естественно, что механизм реакций карбоксилирования в значительной степени зависит от применяемого катализатора.

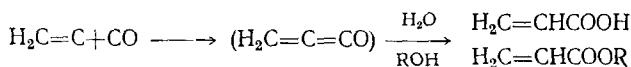
По Харди⁴¹, при синтезе карбоновых кислот из олефинов, CO и воды в присутствии концентрированной фосфорной кислоты сначала молекула олефина активируется путем образования и последующего разложения алкилфосфатов. Далее активированные молекулы олефина присоединяют CO с образованием комплексов, которые, реагируя с водой, превращаются в карбоновые кислоты.

Для реакции в присутствии BF₃ · 1,7H₂O принята⁷⁷ ионная схема:

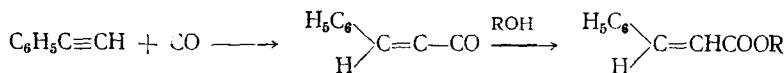


Склонность первичных и вторичных карбоний-ионов к превращению в третичные ионы, очевидно, весьма велика, так как продукты, соответствующие промежуточным ионам, не получены.

Обсуждая механизм карбоксилирования ацетилена в присутствии карбонила никеля, Реппе⁸² рассматривает возможность вступления в реакцию с CO изоформы ацетилена, с промежуточным образованием метиленкетена, который далее может легко реагировать с водой или спиртами, давая акриловую кислоту или ее эфиры:

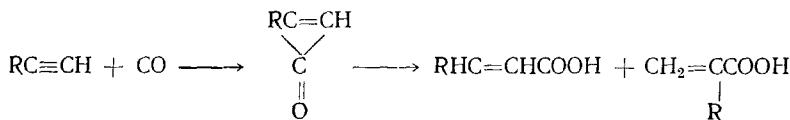


Однако кетенная схема не могла объяснить ни реакционной способности симметрично двузамещенных ацетиленов, ни образования двух продуктов реакции. Эфир коричной кислоты, единственный продукт реакции, который должен был образоваться по этой схеме из фенилацетиlena, CO и спирта:

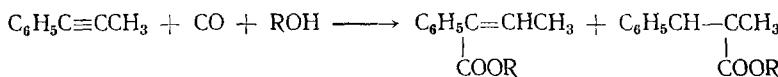


вовсе не образуется, а получается эфир α -фенилакриловой кислоты.

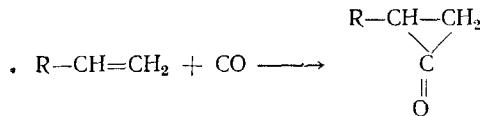
Поэтому выдвинуто^{120, 121} предположение, что реакция карбоксилирования, аналогично реакции карбонилирования олефинов (оксо-синтез), идет с образованием промежуточного гипотетического циклопропенового кольца из ацетилена и CO, которое размыкается под действием соединений с подвижным атомом водорода:



Если вместо соединения с подвижным водородом применяется молекулярный водород, то реакция не приводит к положительному результату. Из этой схемы видно, что должны, как правило, образовываться два продукта. Действительно, например, из метилфенилацетиlena образуются два эфира: α -фенилкрутоновой и α -метилкоричной кислот.



При карбоксилировании олефинов вместо производного циклопропенона образуется промежуточное производное циклопропанона:



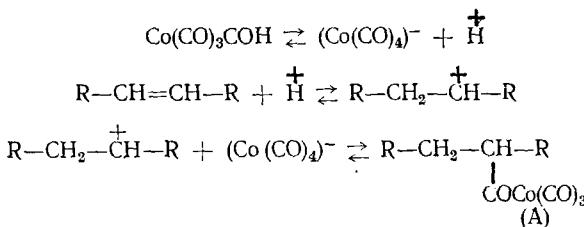
которое с H₂ дает альдегиды, с водой — кислоты, со спиртами — сложные эфиры, причем и в этом случае возможно образование двух производных.

Этот механизм встретил возражения¹²². Было отмечено, что образование производных циклопропанона не должно быть связано с наличием соединений с подвижным водородом. Между тем, в отсутствие такого соединения никогда такие циклические производные не образовывались. Кроме того, обратимость реакции оксо-синтеза плохо согласуется

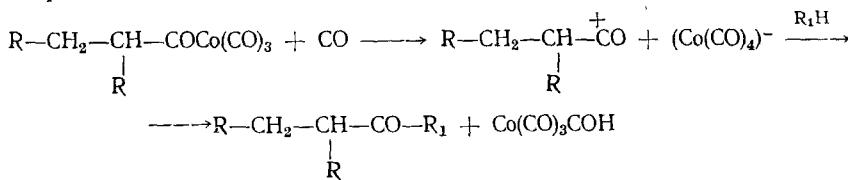
со свойствами производных с насыщенным трехчленным углеродным циклом. Поэтому был предложен¹²² другой механизм, по которому реагент с подвижным водородом дает с катализаторами, карбонилами металлов промежуточные образования; последние, в свою очередь, взаимодействуют с олефинами с образованием новых промежуточных соединений, в которых один атом углерода в олефина непосредственно связан с центральным атомом карбонила металла. Этот механизм объясняет разные скорости реакции при участии разных соединений с подвижным водородом, но не может объяснить различное поведение никеля и кобальта в синтезе сложных эфиров.

Когда была выдвинута¹²³ гипотеза о промежуточном образовании гидрокарбонила кобальта ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{COH}$) в реакции оксо-синтеза и обращено внимание на то¹²⁴, что реакция карбонила кобальта с CO предшествует его реакции с реагентом, содержащим в молекуле подвижный водород, Натта и Пино¹⁰⁴ предложили новый механизм реакции карбоксилирования олефинов окисью углерода в присутствии катализатора на основе металлического кобальта; по их схеме активным катализатором, как и в реакции карбонилирования (оксо-синтеза), является промежуточный гидрокарбонил кобальта $\text{Co}(\text{CO})_3\text{COH}$. Последний присоединяется к двойной связи олефина, образуя промежуточное соединение, которое далее реагирует с соединением, содержащим подвижный водород.

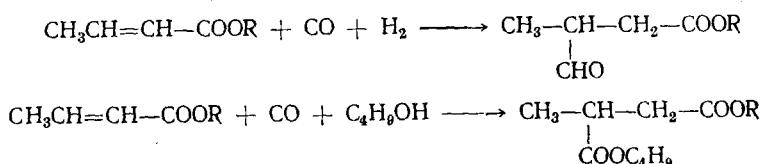
Гидрокарбонил кобальта имеет свойства сильной кислоты. Поэтому можно принять, что он присоединяется к олефинам как соляная, серная и тому подобные кислоты по схеме:



Соединение (A) малоустойчиво и реакцией с молекулой CO превращается в ион $(\text{Co}(\text{CO})_4)^-$ и активный карбоний-ион, немедленно реагирующий с соединением, содержащим активный водород, регенерируя гидрокарбонил кобальта:



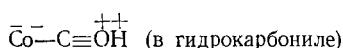
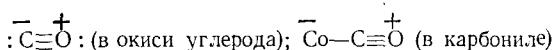
В пользу этого механизма авторы¹⁰⁴ приводят ряд доводов. Они отмечают, что благодаря роли гидрокарбонила кобальта и в реакции оксо-синтеза, и в реакции карбоксилирования образуются альдегиды. Это общая стадия в обеих реакциях. В обоих случаях, при проведении реакции с эфирами кротоновой кислоты получается по одному продукту реакции, в котором формильная, соответственно, карбалкоксильная группы находятся в β -положении:



Не образуется ни α -формилбутират в оксо-синтезе, ни этилмалонат при карбоксилировании. Этим также подтверждается аналогия в механизме обеих реакций.

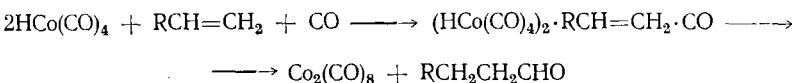
Для образования гидрокарбонила кобальта не требуется наличия больших количеств водорода, достаточно присутствия малых количеств воды или сероводорода¹²⁵. При синтезе сложных эфиров вода образуется в результате дегидратации спиртов в простые эфиры, а водород — в результате дегидрогенизации спиртов в альдегиды. Это подтверждается наличием в продуктах реакции малых количеств воды, а в случае спиртов (выше метилового) — альдегидов или кетонов.

В соединении (A) связь между $(\text{Co}(\text{CO})_4)^-$ -ионом и положительно заряженным атомом углерода карбоний-иона осуществляется через углеродный атом одной из CO-групп¹⁰⁴. Возможно, что при этом под действием электрофильных агентов происходит асимметризация иона $(\text{Co}(\text{CO})_4)^-$ с появлением большей реакционной способности у одной из CO-групп по сравнению с тремя остальными. Связь через центральный атом Co, находящийся в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены четыре группы CO, мало вероятна. Также мало вероятна связь через кислород группы CO, так как, подобно молекулам CO, в карбонилах и гидрокарбонилах кислород имеет тенденцию к удержанию положительного заряда¹²⁶.



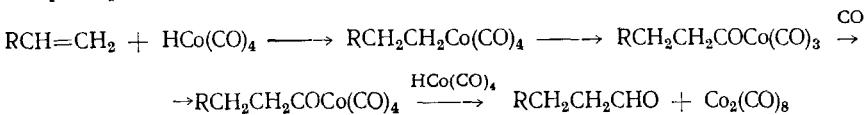
Из приведенного механизма видно, что гидрокарбонил кобальта не может регенерироваться без участия соединения с подвижным водородом R'H, как и вообще без него не может идти реакция. Поэтому скорость реакции зависит от реакционной способности R'H. Наиболее активен сам водород и он может реагировать в присутствии воды, спирта и т. д. Это обстоятельство, по мнению авторов данной статьи, не совсем укладывается в предложенный механизм, так как в молекуле H_2 едва ли водород можно считать подвижным.

Очень близкий механизм предложили Кирч и Орчин¹²⁷:

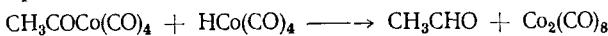


Он основан на замеченном образовании устойчивого комплекса $2\text{HCo}(\text{CO})_4 \cdot$ олефин · CO при взаимодействии олефина, CO и гидрокарбонила при комнатной температуре и атмосферном давлении. Этот комплекс уже при 25° начинает разлагаться с выделением CO и образованием альдегида.

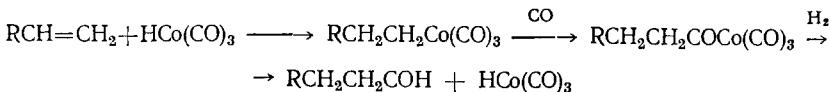
Бреслоу и Гек¹²⁸ предположили, что реакция протекает с участием гидрокарбонила кобальта по схеме:



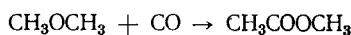
Эта схема подтверждается синтезом соединений $\text{RCO}(\text{CO})_4$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, из $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ и RX , присоединявших одну молекулу CO с образованием промежуточного соединения последней стадии $\text{CH}_3\text{CO} \cdots \text{Co}(\text{CO})_4$, которое при действии гидрокарбонила Co дает альдегид и карбонил Co:



Однако этот механизм не согласуется с тем, что восстановление $\text{CH}_3\text{COSCo}(\text{CO})_4$ водородом, протекающее при 25° и 200 atm , полностью прекращается при высоком давлении CO. Вероятно, происходит восстановление $\text{CH}_3\text{COSCo}(\text{CO})_3$, а не $\text{CH}_3\text{COSCo}(\text{CO})_4$. Тормозящее действие CO может быть объяснено превращением ацилкобальттетракарбонила в неактивный ацилкобальттетракарбонил. В соответствии с этим более вероятна схема:

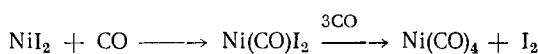


Реакционная способность спиртов падает с повышением молекулярного веса¹⁰⁴. При наличии небольших примесей (1–10 мол. %) метанола к бутанолу среди продуктов реакции обнаружено много метиловых эфиров. В случае бутанола реакция инициируется водородом, выделяющимся при дегидрировании. Обнаружено наличие масляного альдегида. В случае метанола нет заметных количеств формальдегида, но легче идет дегидратация до простого метилового эфира. При этом обнаружен в значительных количествах метилацетат, который, вероятно, образовался по реакции:



Метилацетат не мог образоваться из уксусной кислоты, так как последняя не получается прямым синтезом из CO и метанола при температуре ниже 250° и в отсутствие галоидов или галогенидов.

Для реакций карбоксилирования в присутствии металлического никеля и галогенидов никеля на носителях Баттачария¹²⁹ предложил две основные схемы с промежуточными галоидо-металлкарбонильными комплексами либо карбоний-ионами. По первой схеме образуются комплексы типа $M(\text{Co})\text{I}_2$ (где $M = \text{Co, Fe, Ni}$), взаимодействующие далее с другими реагентами, при этом может присоединиться еще CO и выделяться галоид. Например:



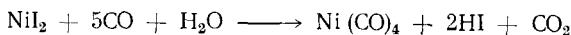
Здесь NiI_2 регенерируется.

При реакции галогенидов Fe и Co под давлением действительно образуются^{125, 130, 131} комплексы состава $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$, $(\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}_2)_3$ и другие. $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ получен¹²⁹ при 200 atm и 100° в виде темно-красного кристаллического вещества, имеющего очень высокое диссоциативное давление CO даже при комнатной температуре. Выделить аналогичные никелевые комплексы не удалось, хотя возможно, что они могут образоваться как неустойчивые промежуточные образования. Из электронных конфигураций Ni, Co и Fe следует, что стабильность этих комплексов падает в ряду $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. Этим обстоятельством можно объяснить упомянутый выше порядок падения активности в зависимости от металла и галоида. Действительно, с одной стороны, Ni-комpleksы наименее устойчивы и, следовательно, наиболее реакционноспособны. С другой стороны, иодид образует комплексы легче бромидов и хлоридов. Однако схема с промежуточными галоидокарбонильными комплексами не может объяснить активирующее действие следов воды на катализатор. Поэтому принимается и другая схема на основе теории карбоний-ионов, более вероятная, с учетом кислотного характера катализаторов на силикагеле.

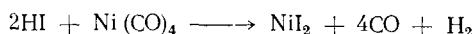
Выше указано, что наличие следов воды необходимо для сохранения активности MX_2 -катализаторов. Это необходимо, очевидно, для образования HI по реакции:



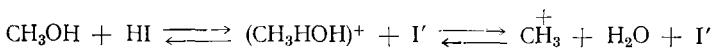
или, по Ренне:



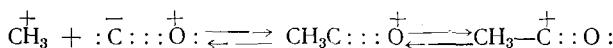
Следы закиси никеля, действительно, обнаружены в отработанном катализаторе. Роль HI может заключаться в том, что он вытесняет из карбонила никеля весьма активную CO, при регенерации NiI_2 .



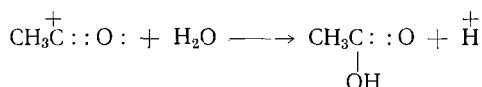
или активирует другие компоненты реакции:



Образующийся карбоний-ион реагирует с CO:

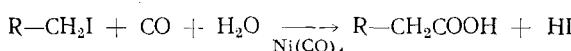


Далее реагирует вода с образованием уксусной кислоты:

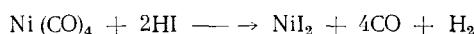


Затем H^- атакует другую молекулу спирта и реакция продолжается. Таким путем можно представить и механизм других реакций образования кислот и сложных эфиров¹¹⁰⁻¹¹⁸.

Предложен⁴³ механизм карбоксилирования спиртов с CO в присутствии Ni-катализатора:



HI, необходимый в этой реакции, получается при образовании $Ni(CO)_4$ из NiI_2 и CO. Переносчиком активной CO является $Ni(CO)_2I_2$. Происходит еще одна реакция:



Реакции, приводящие к конвертированию CO, описаны ранее⁴³. Карбоновые кислоты изостроения при карбоксилировании высших спиртов получаются в результате изомеризации промежуточного первичного галоидопроизводного во вторичное и третичное.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Berthelot, C. r., **41**, 955 (1855).
2. P. Sabatier, J.-B. Senderens, C. r., **134**, 514, 680 (1902).
3. F. Fischer, H. Tropsch, Ber., **59**, 830 (1926).
4. Б. Н. Долгов, Методы химического использования окислов углерода, ОНТИ, Л., 1936.
5. Badische Anilin- и Sodaefabrik, Герм. пат. 293787 (1913); C., **1916**, II, 530.
6. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem., **4**, 276 (1923).

7. Д. М. Рудковский и др., Труды ВНИИНЕФТЕХИМ, вып. 2, Гостоптехиздат, Л., 1960.
8. М. И. Силич, Получение альдегидов и спиртов методом оксосинтеза, ВИНИТИ АН СССР, М., 1960.
9. И. Вендер, Г. В. Стернберг, М. Орчин, В книге Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, под ред. П. Эмметта, перев. с англ. Гостоптехиздат, М., 1959, стр. 78.
10. O. Roelen, Ам. пат. 2327066 (1943); С. А., 38, 550 (1944).
11. Франц. пат. 860289 (1941); С., 1941, II, 536.
12. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН, 54, 35 (1946).
13. Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, том 2, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 578.
14. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Труды Всес. совещ. по комплексной переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 616.
15. Я. Т. Эйдус, Усп. химии, 16, 599 (1947).
16. М. Орчин, И. Вендер, см. *, стр. 5.
17. C. W. Bird, Chem. revs., 62, 283 (1962).
18. A. Stähler, Ber., 47, 580 (1914).
19. R. Wietzel, Ам. пат. 1572698 (1926); С., 1926, I, 3628; Англ. пат. 252848 (1926); С., 1926, II, 2846; Англ. пат. 268890 (1927); С., 1928, I, 409; Герм. пат. 495935 (1924); С., 1930, I, 3723.
20. J. L. Brill, Ам. пат. 2117600 (1938); С., 1938, II, 1128.
21. F. Fischer, H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohll, 6, 382 (1921).
22. F. Натапо, Япон. пат. 4569 (1952); С. А., 48, 8255 (1954).
23. S. Kodana, S. Nose, N. Tomihisa, T. Yamahaga, Kôgyô Kogaku Zasshi, 59, 871 (1956); С. А., 52, 8703 (1958).
24. R. Wietzel, F. Клемп, Ам. пат. 1698573 (1929); С., 1929, I, 2580; Англ. пат. 294396 (1928); С., 1929, I, 2579.
25. J. A. Christiansen, J. Chem. Soc., 1926, 413.
26. J. A. Christiansen, J. C. Gjaldbæk, Kgl. danske viedensk, Selsk. math. fys. medd., 20, 3, 22 (1942); С., 1943, I, 599.
27. J. C. Gjaldback, Acta Chem. Scand., 2, 683 (1948).
28. G. Wietzel, R. Wietzel, Ам. пат. 1562480 (1925); англ. пат. 254819 (1925); франц. пат. 597328 (1925); С., 1927, I, 2948.
29. H. Dreyfus, Ам. пат. 319030 (1929); С., 1930, I, 435; W. Glund, W. Klemp, F. Brodkow, Герм. пат. 588763 (1933); С., 1934, I, 942.
30. H. Dreyfus, Ам. пат. 268845 (1927); франц. пат. 623387 (1927); С., 1927, II, 2111; франц. пат. 617429, 617430 (1927); С., 1927, I, 2686; англ. пат. 262832, 264558 (1927); С., 1927, I, 2945; англ. пат. 340939 (1931); С., 1931, I, 2933.
31. H. Viggell, Chem. Eng. News, 25, 1939 (1947).
32. Англ. пат. 599868 (1945); С. А., 41, 1699 (1947).
33. R. Sakurai, Япон. пат. 73 (1953); С. А., 48, 1065 (1954).
34. Б. Н. Долгов, Е. А. Абаренкова, Хим. тв. топли, 5, 811 (1934).
35. D. V. N. Hardy, J. Chem. Soc., 1934, 1335.
36. Е. А. Шилов, ЖПХ, 7, 110 (1930).
37. A. D. Singh, N. W. Krasse, Ind. Eng. Chem., 27, 909 (1935).
38. С. Л. Лельчук, А. З. Карпов, Пром. орг. химии, 7, 210 (1940).
39. V. Takezaki, N. Okamoto, S. Unasa, T. Miyazaki, Kôgyô Kogaku Zasshi, 60, 1038 (1957); С. А., 53, 13046 (1959).
40. D. V. N. Hardy, J. Chem. Soc., 1936, 358.
41. D. V. N. Hardy, Там же, 1936, 362.
42. W. Reppe, Experientia, 5, 93 (1953).
43. W. Reppe, Lieb. Ann., 582, 76 (1953).
44. W. Reppe, Пат. ФРГ 947469 (1956); С. А., 52, 18221 (1958).
45. Англ. пат. 775689 (1957); С. А., 52, 15568 (1958).
46. N. Kuterow, W. Himmele, H. Bille, Пат. ФРГ 927091 (1955); С. А., 52, 3853 (1958).
47. W. Reppe, B. Heinz, N. Kuterow, Пат. ФРГ 1006847 (1957); РЖХим., 1959, № 22, 7942 П.
48. Англ. пат. 713515 (1954); С. А., 50, 6501 (1956).
49. Пат. ФРГ 933148 (1955); С. А., 52, 19952 (1958).
50. Англ. пат. 719919 (1954); С. А., 49, 6994 (1955).
51. H. Adkins, R. W. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc., 72, 4550 (1950).
52. S. K. Bhattacharyya, S. Sourirajan, J. Sci. Ind. Research (India), 11B, 123 (1952).
53. S. K. Bhattacharyya, S. Sourirajan, J. Appl. Chem., 6, 442 (1956); 9, 126 (1959).
54. S. K. Bhattacharyya, S. Sourirajan, J. Sci. Ind. Research (India), 13B, 609 (1954).
55. S. P. Sengupta, S. K. Bhattacharyya, Bull. Nat. Inst. Sci. (India) 12, 127, (1959).
56. S. K. Bhattacharyya, D. K. Nandi, Ind. Eng. Chem., 51, 143 (1959).
57. S. K. Bhattacharyya, D. Vir, Bull. Nat. Inst. Sci. (India), 12, 140 (1959).

58. S. K. Bhattacharyya, D. Vir, Ind. Eng. Chem., **51**, 139 (1959); Adv. Catalysis, **9**, 625 (1957).
59. S. Sourirajan, S. K. Bhattacharyya, J. Sci. Ind. Research (India), **11B**, 309 (1952).
60. G. Natta, P. Pino, Швейц. пат. 306638 (1955); С. А., **51**, 2022 (1957).
61. Англ. пат. 760057 (1956); С. А., **51**, 10561 (1957).
62. R. Brooks, Ам. пат. 2467204 (1948); С. А., **43**, 3443 (1949).
63. W. F. Gresham, Ам. пат. 2462738, (1949); С. А. **43**, 5035 (1949).
64. W. Reppe, Пат. ФРГ 948151 (1956); С. А. **52**, 1822 (1958).
65. Англ. пат. 669952 (1952); С. А., **47**, 1730 (1953).
66. H. Koch, W. Haaf, Lieb. Ann., **618**, 251 (1958).
67. H. Koch, W. Haaf, Angew. Chem., **70**, 311 (1958).
68. K. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Рябова, ДАН, **141**, 636 (1961).
69. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ЖОХ, **32**, 3234 (1962).
70. D. V. N. Hardy, J. Chem. Soc., **1936**, 364.
71. G. B. Carpenter, Ам. пат. 2015065 (1935); С. А., **29**, 7345 (1935).
72. J. C. Woodhouse, Ам. пат. 2025677 (1936); С. А., **1936**, I, 2828.
73. G. B. Carpenter, Ам. пат. 1957934 (1934); С. А., **28**, 4071 (1934).
74. D. J. Loder, Ам. пат. 2135459, 2158031 (1939); С. А., **33**, 996, 6343 (1939).
75. T. A. Ford, H. W. Jacobson, T. C. McClellan, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3793 (1948).
76. T. A. Ford, Ам. пат. 2424653 (1947); С. А., **41**, 6576 (1947).
77. J. R. Roland, J. D. C. Wilson, W. E. Hanford, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2122 (1950).
78. T. A. Ford, Ам. пат. 2449163 (1948); С. А., **43**, 671 (1949).
79. T. F. Doumani, C. S. Col, Ам. пат. 2612520 (1952); С. А., **47**, 7537 (1953).
80. J. Schalch, Ам. пат. 1973662 (1934); С. А., **28**, 6723 (1934).
81. W. Reppe, H. Kröger, Lieb. Ann., **582**, 38 (1953).
82. W. Reppe, Lieb. Ann., **582**, 1 (1953).
83. W. F. Gresham, R. W. Brooks, Ам. пат. 2448368 (1948); С. А., **43**, 669 (1949).
84. R. W. Rosenthal, Ам. пат. 2652413 (1953); С. А., **48**, 5208 (1954).
85. D. R. Levering, A. L. Glasebrook, J. Org. Chem., **23**, 1836 (1958).
86. R. E. Brooks, W. F. Gresham, J. V. E. Hardy, J. M. Lupton, Ind. Eng. Chem., **49**, 2004 (1957).
87. W. Reppe, H. Kröger, Пат. ФРГ 863194 (1953); С. А., **48**, 1425 (1954).
88. A. M. Hyson, Ам. пат. 258634 (1952); С. А., **46**, 8670 (1952).
89. R. Ercoli, Chimica e ind., **37**, 1029 (1955).
90. R. Ercoli, G. Signorini, E. Santambrogio, Там же, **42**, 587 (1960).
91. D. G. Hedberg, Ам. пат. 2510105 (1950); С. А., **44**, 7345 (1950).
92. Англ. пат. 760409 (1956); С. А., **51**, 10562 (1957).
93. S. K. Bhattacharyya, S. Sourirajan, J. Sci. Ind. Research (India), **11B**, 124 (1952).
94. F. Напицк, Пат. ФРГ 848357 (1952); С. А., **50**, 12099 (1956).
95. H. Koch, Brennstoff, Chemie, **36**, 321 (1955).
96. H. Koch, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **1957**, N 7, 493.
97. W. Haaf, H. Koch, Lieb. Ann., **638**, 122 (1960).
98. W. E. Vail, Ам. пат. 1979717 (1934); С. А., **29**, 181 (1935).
99. H. Kröger, N. Kuterow, O. Huchler, W. Kolsch, W. Himmel, Пат. ФРГ 920244 (1954); С. А., **43**, 13780 (1958).
100. Англ. пат. 714659 (1954); С. А., **50**, 6500 (1956).
101. G. Natta, P. Pino, Chimica e ind., **31**, 245 (1949).
102. G. Natta, P. Pino, Итал. пат. 454922 (1950); С. А., **45**, 7587 (1951).
103. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, Chimica e ind., **32**, 201 (1950).
104. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, Gazz. Chim. Ital., **80**, 680 (1950).
105. Англ. пат. 651853 (1951); С. А., **46**, 5615 (1952).
106. P. Pino, R. Ercoli, E. Mantica, Gazz. chim. Ital., **81**, 635 (1951).
107. W. F. Gresham, R. E. Brooks, Ам. пат. 2526742 (1950); С. А., **45**, 2017 (1951).
108. R. Ercoli, M. Avanzi, G. Moretti, Chimica e ind., **37**, 865 (1955).
109. E. S. Jenner, R. V. Lindsey, Ам. пат. 2876254 (1959); С. А., **53**, 17906 (1959).
110. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ДАН, **120**, 323 (1958).
111. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рябова, И. В. Гусева, ЖОХ, **29**, 3019 (1959).
112. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, И. В. Гусева, К. Г. Рябова, ЖОХ, **29**, 4014 (1959).
113. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рябова, И. В. Гусева, ДАН, **128**, 555 (1959).
114. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, О. Д. Стерлигов, ЖОХ, **30**, 3799 (1960).
115. К. В. Пузицкий, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленъкая, Я. Т. Эйдус, ЖПХ, **34**, 366 (1961).
116. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, ЖОХ, **31**, 1324 (1961).
117. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рябова, ЖОХ, **31**, 1689 (1961).
118. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Нефтехимия, **1**, 82 (1961).

119. H. Meyer, Monatsch. Chem., **24**, 840 (1904).
120. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949.
121. J. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, N. Y., 1949.
122. G. Dupont, P. Piganiol, J. Vialle, Bull. Soc. chim., **1948**, 529.
123. H. Adkins, J. Krsek, J. Am. Chem. Soc., **70**, 383 (1948).
124. G. Natta, P. Pino, E. Beati, Chemical Ind., **31**, 111 (1949).
125. W. Hieber, H. Schulten, R. Morin, Ztschr. anorg. allg. Chem., **240**, 264 (1939).
126. R. V. G. Ewens, M. W. Lister, Trans. Faraday Soc., **35**, 681 (1939).
127. L. Kirch, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3597 (1959).
128. D. S. Breslow, R. F. Heck, Chem. a. Ind., **1960**, 467.
129. Actes du deuxième congrès international de Catalyse, Paris, 1960, tome II, 2401 (1961).
130. W. Hieber, Ztschr. Electrochem., **43**, 390 (1937).
131. W. Hieber, H. Schulten, Ztschr. anorg. allg. Chem., **243**, 147 (1939).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР
