

УДК 547.313 : 547.44

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МОНООЛЕФИНОВЫХ И МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, А. Л. Лapidус и Б. К. Нефедов*

Обзор посвящен каталитическим реакциям карбонилирования моно-ацетиленовых и моноолефиновых углеводородов окисью углерода. Библиография 237 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	806
II. Карбонилирование моноацетиленовых углеводородов	806
III. Карбонилирование моноолефиновых углеводородов	812
1. Реакции в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы	812
2. Реакции в присутствии кислотных катализаторов	819

### 1. ВВЕДЕНИЕ

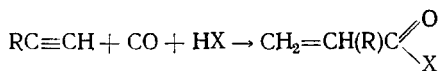
Реакции карбонилирования непредельных соединений окисью углерода, протекающие в условиях гомогенного катализа в присутствии металлов VIII группы периодической системы и их соединений или кислотных катализаторов, представляют значительный теоретический и практический интерес. Они позволяют синтезировать ценные продукты: спирты, альдегиды, кетоны, насыщенные и ненасыщенные моно-, ди- и поликарбоновые кислоты, их сложные эфиры, хлорангидриды, амиды, лактоны, хиноны<sup>1-9</sup>. Некоторые из этих реакций осуществлены в промышленной практике<sup>10</sup>. В результате многих исследований подробно изучены оптимальные условия проведения реакций, подобраны активные катализаторы, определен состав продуктов реакций.

В последние годы найдены новые катализаторы на основе благородных металлов VIII группы и выявлены некоторые закономерности механизма карбонилирования.

В обзоре рассмотрены реакции моноолефиновых и моноацетиленовых углеводородов с окисью углерода за исключением реакций гидроформилирования, описанных ранее<sup>11</sup>.

### II. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МОНОАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Карбонилирование ацетиленовых углеводородов протекает в присутствии карбониллов и гидрокарбониллов металлов VIII группы по суммарному уравнению

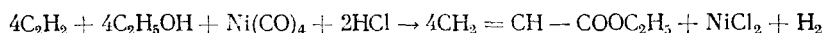


где HX — соединение с подвижным водородом.

Из  $\text{C}_2\text{H}_2$ , CO и  $\text{H}_2\text{O}$  получена акриловая кислота; ацетиленальдегид и ацетилендиальдегид при этом не образовались. При замене воды на другие соединения с подвижным водородом: спирты, меркаптаны, ам-

миак, амины или карбоновые кислоты получены производные акриловой кислоты: сложные эфиры, тиоэфиры, амиды, смешанные ангидриды<sup>7, 12, 13</sup>. Эти реакции в настоящее время используются для промышленного производства акриловой кислоты и ее производных. При карбонилировании гомологов ацетилена образовывались  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные карбоновые кислоты (реакция гидрокарбоксилирования), их сложные эфиры (гидрокарбалкокислирование) и другие производные кислот. Присоединение элементов муравьиной кислоты ( $\text{H}-\text{COOH}$ ) к тройной связи шло по правилу Марковникова<sup>14</sup>. Из фенилацетилена получена  $\alpha$ -фенил-акриловая, а не коричная кислота<sup>12</sup>. Реакции осуществлялись по стехиометрическому или каталитическому способам.

Стехиометрический способ заключается во взаимодействии ацетилена с карбонилами Ni, Co или Fe при давлении 1—10 атм и 30—85° в органических растворителях: спиртах, ацетоне, метилэтилкетоне, диоксане, тетрагидрофуране (ТГФ), этилацетате, пиридине, анизоле, содержавших минеральную ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) или органическую ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) кислоты<sup>15-24</sup>. Реакция выражается уравнением:



Образующуюся соль никеля далее переводят в гексаминовую соль, которая в разбавленном водном растворе обрабатывается СО при 100° и 100 атм с образованием карбонила никеля.

Таким образом были синтезированы с хорошими выходами метиловый, этиловый, бутиловый, фениловый, тетрагидрофуриловый,  $\alpha$ -декалиловый и другие эфиры акриловой кислоты. Реакция является автокаталитической; продолжительность индукционного периода зависит от строения исходного ацетиленового углеводорода, растворителя, кислоты и температуры реакции<sup>25</sup>. Если после индукционного периода добавить дополнительное количество реагента, то промежуточно образовавшийся комплекс никеля действует как катализатор. На скорость и направление реакции оказывают влияние добавки воды, кислоты или основания, например пиридина, а также природа растворителя. В безводных растворах идет интенсивное гидрирование: из  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  промежуточно образуется  $\text{NiCl}$ , который с  $\text{HCl}$  дает  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{H}_2$ . В результате снижается выход конечного продукта. В отсутствие кислоты реакция не идет. Сила кислоты не влияет на выход акриловой кислоты, но оказывает влияние на выход ее сложных эфиров<sup>2</sup>. Присутствие в реакционной смеси окислителей тормозит реакцию, тогда как восстановители не влияют на ее протекание<sup>25</sup>.

Подробно изучено карбонилирование фенилацетилена, гексина-1 и метилацетилена стехиометрическими количествами  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>25-30</sup>. Реакционная способность ацетиленовых углеводородов понижается с увеличением молекулярного веса. Добавка самого ацетилена резко увеличивает скорость реакции гомологов и повышает выход конечного продукта. Дзамещенные ацетилены образовывали замещенные акриловые кислоты<sup>26, 31, 32</sup>. Из дифенилацетилена и этанола в среде бензола получен этиловый эфир  $\alpha$ -фенилкоричной кислоты, а в среде диоксана—главным образом 2, 3, 4, 5-тетрафенилциклопентен-2-он-1 наряду с тем же эфиром<sup>32</sup>. В последнем случае реакция идет, по-видимому, через тетрафенилдвинилкетон с последующей его циклизацией по Назарову<sup>2</sup>. Карбонилирование дифенилацетилена в насыщенном растворе  $\text{NaOH}$  в метаноле при избытке  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  протекает с образованием *транс*- $\alpha$ -фенилкоричной кислоты и 1, 2, 3, 4-тетрафенилбутадиена с выходами 25 и 67% соответственно. Источником СО является промежуточно образующийся анцион  $[\text{Ni}_3(\text{CO})_8]^{2-}$  темно-красного цвета<sup>33</sup>. При взаимодействии дифенил- и

диметилацетиленов с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при УФ-облучении образуются соответственно тетрафенилциклопентадиенон и тетраметилциклогексадиенон, выделенные в виде комплексов с трикарбонилжелезом<sup>34-37</sup>.

Предполагают, что при стехиометрическом способе в процессе кислотного катализа сначала образуются ион карбония, который реагирует с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . На этой стадии через ряд комплексов  $\text{Ni}(\text{CO})_x - \text{C}_2\text{H}_2$  происходит перенос четырех СО-групп<sup>38</sup>.

При точном регулировании соотношения реагентов для проведения реакции карбонилирования необходимы лишь «каталитические» количества  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{HCl}$ .

Карбонилирование ацетиленовых углеводородов по каталитическому способу протекает при  $150-200^\circ$  и  $\sim 30$  атм в гомогенной системе, содержащей 0,5—5% (от количества растворителя) катализатора, в качестве которого используются галогениды, сульфиды, карбонилы и другие, преимущественно комплексные, соединения металлов VIII группы периодической системы<sup>7, 8, 17, 20, 21, 39-43</sup>. Газообразная окись углерода обычно берется в эквимолекулярном количестве по отношению к ацетилену. В качестве растворителя используют воду, спирты, ТГФ, пиран, диоксан, кетоны, моноэфиры, гликоля, лактоны, N-алкиллактамы<sup>18, 20, 21, 42, 44</sup>. Наиболее подробно изучены катализаторы на основе никеля. Каталитическая активность увеличивается от хлорида через бромид к иодиду, который, однако, способствует протеканию и процессов полимеризации акрилата. Лучшим катализатором оказался  $\text{NiBr}_2$ , так как он образует с СО неустойчивый реакционноспособный комплекс  $\text{NiCOBr}$ , легко отдающий активную СО при регенерации  $\text{NiBr}_2$ <sup>39, 45</sup>. Активны комплексы никеля, содержащие триарил- или триалкилфосфины, триалкилстибины и арсины, например,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiX}_2 \cdot \text{RX}$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{NiBr}_2$ ;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})$ ;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{NiI}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ <sup>7, 17, 46-49</sup>;  $(\text{R}_3\text{P})_x\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}$ <sup>50</sup>;  $\text{NiBr}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})]_2$ ;  $\text{NiCl}_2[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}]_2$ ;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}]_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NiBr}_2$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{NiBr}_2$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{NiBr}_2$ <sup>51, 52</sup>;  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}] \cdot [\text{Ni}(\text{CN})_2]_3$ <sup>53</sup>;  $(\text{R}_3\text{Sb})_x\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}$ <sup>54</sup>;  $(\text{R}_3\text{Sb})_2\text{NiX}_2$ <sup>53, 55-58</sup>, комплексы  $\text{NiI}_2$  или  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  и щелочного металла<sup>59-61</sup>;  $\text{NiCl}_2$  и амидов ациклических и циклических кислот<sup>62</sup>; галоидсодержащие органические комплексы Р, As, Sb и карбонилообразующих веществ<sup>63, 64</sup>; комплексы  $\text{NiX}_2$  с кислородсодержащими насыщенными гетероциклическими соединениями<sup>64, 65</sup>; смесь металлического и роданистого никеля<sup>58</sup>; металлический Ni на носителе, содержащем иод<sup>66</sup>; галогениды Ni на силикагеле<sup>67-75</sup>; никелевые соли нафтеновых кислот; диметилглиоксим Ni или комплекс  $\text{NiCl}_2$  с 1-нитро-2-нафтолом;  $\text{NiBr}_2$  с этаноламином, бензоксазолом, 1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиолом<sup>76, 77</sup>. В качестве активаторов катализаторов карбонилирования применяли металлические Cu и Hg или их соли, а также металлический Ni в количестве 3—20% от веса катализатора<sup>76, 78-81</sup>, а также  $\text{HgCl}_2$  в стехиометрическом процессе в количестве 5—10% от растворителя<sup>82</sup>. Повышению стабильности катализатора способствовали  $\text{CuSO}_4$ , хлориды Sb и As, гидрохинон<sup>52</sup>.

Карбонилированием метилацетилена в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  получен метилметакрилат<sup>83-85</sup>. В присутствии метакриловой кислоты при  $130^\circ$  и 13 атм общий выход метакриловой кислоты и ее эфира достигал 85%. Метилметакрилат также получен при  $170-180^\circ$  и 10 атм с применением галогенидов Ni, комплексов Ni с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , карбонилы Co и Cr<sup>85</sup>. Побочными продуктами реакции были метил-транс-кротонат, метилизобутират и ацетон. Наибольшей активностью обладают карбонилы Ni и Co. При карбонилировании бутилацетилена в присутствии  $[(\text{XC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2$ , где  $\text{X}=\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ , активность катализатора увеличивается

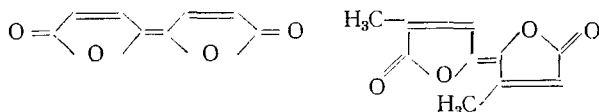
при введении в бензольное ядро лиганда электронодонорных заместителей. Скорость реакции возрастала в ряду  $X=H$ ,  $-CH_3$  и  $-OCH_3$  и была пропорциональна концентрации бутилацетилена и катализатора. Общий выход эфиров составляет  $\sim 80\%$ , причем преимущественно образуется бутил- $\alpha$ -бутилакрилат и небольшие количества бутил- $\beta$ -бутилакрилата<sup>86</sup>.

Скорость реакции карбонилирования  $C_2H_2$  в растворе бутанол — бутилакрилат при  $30-75^\circ$  в присутствии  $Ni(CO)_4$  зависит от парциального давления окиси углерода, определяясь скоростью диффузии CO, и снижается при избытке  $C_2H_2$  больше  $40\%$ . При температурах выше  $75^\circ$  скорость реакции снижается более чем вдвое. Увеличение количества катализатора приводит к ускорению не только основной, но и побочных реакций, в частности полимеризации  $C_2H_2$ . Разбавление исходной смеси  $C_2H_2$ —CO азотом уменьшает индукционный период, а прекращение подачи HCl ведет к быстрому прекращению реакции. Карбонилы Co и Fe в этих условиях неактивны<sup>25</sup>. Природа растворителя и общее давление мало сказываются на скорости, но существенно влияют на направление реакции в интервале  $4-150$  атм. В присутствии воды основным продуктом карбонилирования  $C_2H_2$  была акриловая кислота, а в среде N-винилпирролидона — насыщенные дикарбоновые кислоты<sup>24</sup>.

В присутствии карбонил Co и воды в нейтральном растворителе из ацетиленов в основном получают янтарную кислоту и ее гомологи, наряду с циклопентаном и монокарбоновыми кислотами<sup>87-89</sup>. В растворе ацетона образуются дифурандион<sup>90-93</sup>, а в растворе метанола и воды или простого метилового эфира — диметилловый эфир янтарной кислоты в смеси с небольшими количествами метилакрилата<sup>94-96</sup>. Из  $C_2H_2$ , CO и  $CH_3OH$  в присутствии кобальтовых катализаторов получена смесь метиловых эфиров акриловой, янтарной и  $\gamma$ -оксипимелиновой и триметилового эфира энантирикарбоновой кислоты<sup>95, 97</sup>.

Карбонилирование  $C_2H_2$  протекает, в отличие от аналогичной реакции олефинов (см. ниже), с большей скоростью и в отсутствие галогенидов и галоидов<sup>98</sup>.

В присутствии  $Co_2(CO)_8$  при  $120^\circ$  и при  $250$  атм из  $C_2H_2$ , CO и уксусного ангидрида получены *цис*- и *транс*-октатриен-2,4,6-диолиды-1,4,5,8<sup>99</sup>, а при замене  $C_2H_2$  на  $CH_3C\equiv CH$  — *цис*- и *транс*-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-диолиды-1,4,5,8<sup>93</sup>, которые были окислены в 2,6-диметилпробковую кислоту<sup>99</sup>:



С тем же катализатором смесь  $C_2H_2:CO:H_2$  (1:2:1) в избытке этанола под давлением  $50-80$  атм и при  $100-120^\circ$  дает смесь, содержащую этилпропионат, пропионовый альдегид, его ацеталь, диэтиловые эфиры янтарной и  $\gamma$ ,  $\gamma$ -дизетоксимасляной кислот. При замене этанола на изопропанол получена смесь изопропиловых эфиров  $\gamma$ ,  $\gamma$ -дизетоксимасляной, янтарной и  $\beta$ -формилпропионовой кислот<sup>98, 100</sup>. Из  $C_2H_2$ , CO и  $H_2O$  в присутствии гидрокарбонила Co получен гидрохинон<sup>101</sup>. Карбонилирование производных ацетилена в неводных средах, катализируемое карбонилами Fe, приводит к образованию циклических соединений<sup>102</sup>.

В синтезе эфиров акриловой кислоты из  $C_2H_2$ , CO и спиртов в качестве катализаторов используют галоидные соли Ni, Co и Fe, нанесенные на силикагель. Активность падает в ряду:  $Ni > Co > Fe$  и  $I > Br > Cl$ . Условия реакции были тем мягче и выход эфира тем выше, чем больше моле-

кулярный вес исходного спирта. Наилучшим катализатором синтеза самой акриловой кислоты является нафтенат Ni на силикагеле<sup>67-75</sup>.

Карбонилирование  $C_2H_2$  в присутствии соединений рутения: (карбониллов,  $Ru_2(CO)_9$ ,  $[Ru(CO)_4]_3$ , соли  $RuCl_3$  и хелатных комплексов  $Ru$  с ацетилацетонатом) протекает при  $160^\circ$  в воде, метаноле, ацетоне, или диоксане с образованием гидрохинона и хингидрона. Количество катализатора составляет 1% от веса растворителя. Выход гидрохинона, достигающий 65%, зависит от температуры реакции, количественного отношения  $H_2O/C_2H_2$  и мало зависит от парциального давления  $CO$  в интервале 53—160 атм<sup>103-105</sup>. Гидрохинон и хингидрон получены аналогичным образом с применением соединений родия:  $RhCl_3$ ,  $Rh(CO)_2Cl$ , карбонила  $Rh$ , хелатных комплексов с ацетилацетонатом<sup>103-106</sup>. Однако в футерованном серебром автоклаве ацетилен в присутствии  $HCl$  и малых количеств  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  превратился в смесь хлорангидридов акриловой и 3-хлорпропионовой кислот<sup>107</sup>.

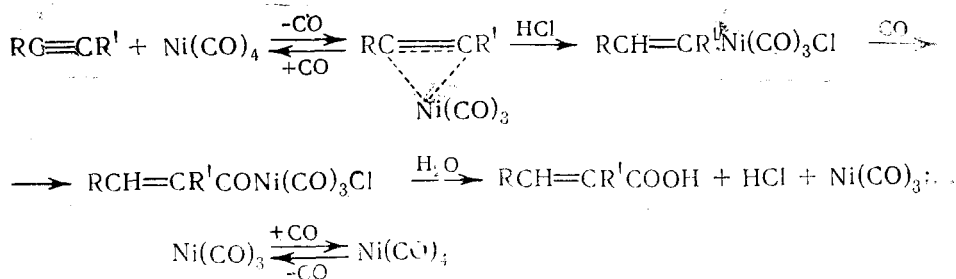
Диэтилацетилен взаимодействием в бензоле с  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$  превращен в тетраэтилциклопентанфенол, выделенный в виде комплекса с  $\text{RhCl}_3$ , и частично в 2, 3, 5, 6-тетраэтил-*n*-бензохинон, а дифенилацетилен — в 2, 3, 4, 5-тетрафенилциклопентадиенилхлорид родия и частично в гексафенилбензол<sup>108</sup>.

В присутствии солей палладия реакция карбонилирования  $C_2H_2$  протекала в мягких условиях: 60—125° и 1—45 атм СО с образованием смеси насыщенных и ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот. Из смеси  $C_2H_2:CO=1:1$  в среде бутанола, содержащей 0,1%  $PdCl_2$ , 1,1%  $I_2$  и 1,8%  $H_2O$ , получены бутиловые эфиры акриловой, пропионовой, малеиновой и фумаровой кислот в отношении 24:9:38:10. Увеличение концентрации СО в смеси способствует повышению выхода эфиров дикислот. Замена  $I_2$  на  $HI$  и  $PdCl_2$  на  $PdSO_4$  не оказывала влияния на протекание реакции. Добавка  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  ингибировала реакцию<sup>109</sup>.

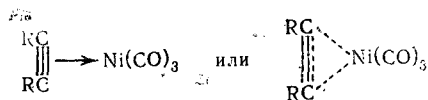
Карбонилирование  $C_2H_2$  в растворе бензола в присутствии комплекса  $PdCl_2$  с дибензонитрилом идет с преимущественным образованием хлорангидрида муконовой кислоты с примесью хлорангидридов фумаровой и малеиновой кислот<sup>97, 110, 111</sup>.

В присутствии фосфиновых комплексов Pd наблюдалась специфическая роль растворителя. В смеси хлороформ — спирт (5:1) при 40° и 1 атм происходило образование эфиров акриловой кислоты. При замене хлороформа на бензол, толуол или ксилол каталитический эффект не проявлялся при температурах ниже 80°, что объясняется образованием в первом случае комплекса  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 \cdot \text{CHCl}_3$ , который, по-видимому, в ходе реакции превращается в гидридный комплекс  $\text{Pd}(\text{H})\text{Cl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ . Подобный комплекс, полученный взаимодействием  $\text{CHCl}_3$  с  $\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ , также катализировал карбонилирование  $\text{C}_2\text{H}_2$  в аналогичных условиях<sup>112</sup>.

Карбонилирование ацетиленовых соединений по стехиометрическому способу можно представить следующей схемой <sup>113</sup>:

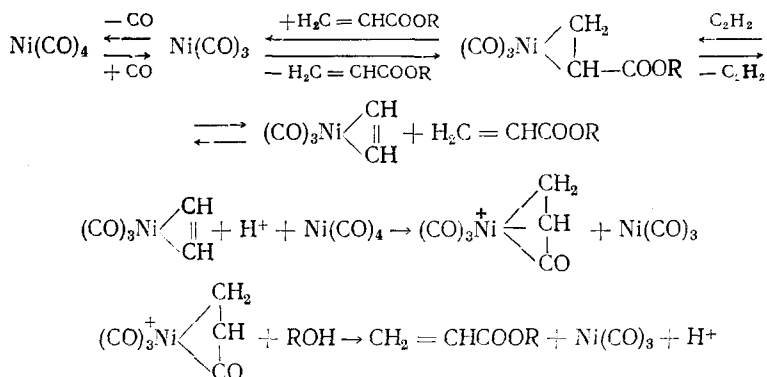


Ацетиленовое соединение реагирует с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , давая  $\pi$ -комплекс переходящий под действием протона в  $\sigma$ -алкенил-, а затем в алкеноилметаллоорганические соединения.

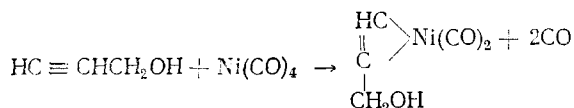


Комплексы карбонилы Ni, Co и Fe с ацетиленовыми соединениями широко известны. Например,  $\text{Co}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) \equiv \text{CH}$ ;  $\text{Co}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \equiv \text{CH}$  и  $\text{Co}_2(\text{CO})_9 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}$  получены из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , Co и ацетиленовых углеводородов при 70° и 190 ат.м.<sup>114-115</sup>.

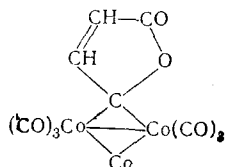
Карбонилирование по каталитическому способу представлено схемой<sup>25, 108</sup>:



Таким образом,  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  регенерируется при образовании продуктов реакции. Диссоциация карбонила металла с одновременным образованием координационно-ненасыщенных промежуточных соединений может идти с выделением сразу двух молекул CO, как было обнаружено при карбонилировании пропаргилового спирта<sup>108</sup>:



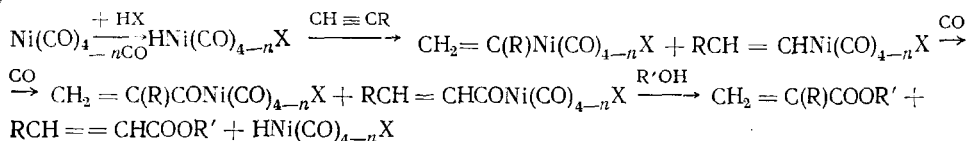
Аналогичные промежуточные комплексы, имеющие характер  $\pi$ -комплексов катализатора с субстратом, образовались также в случае карбонилы Co, Fe и других металлов VIII группы<sup>115</sup>. Известно, что  $\pi$ -комплексы карбонила кобальта с ацетиленом в условиях реакции карбонилирования могут реагировать с несколькими молекулами CO с образованием комплексов типа:



Такие комплексы далее могут превращаться в дикислоты, либо в циклические соединения<sup>114, 116</sup>.

В последнее время большую роль в реакциях карбонилирования приписывают гидрокарбонилам. Принимается, что никелевые катализаторы

в первой стадии образуют гидрокарбонил никеля, который и является истинным катализатором реакции<sup>85</sup>.



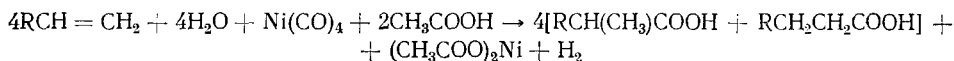
где  $\text{HX} = \text{H}_2\text{O}$ , органическая или неорганическая кислота  $\text{R}' = \text{H}$  или алкил.

Данные, приведенные в этом разделе показывают, что карбонилирование моноацетиленовых углеводородов приводит к образованию в основном  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, их эфиров и других производных. Реакция идет в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы периодической системы, имеющих характер карбониллов или гидрокарбониллов.

### III. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МОНООЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

#### 1. Реакции в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы

Карбонилирование олефиновых углеводородов<sup>7, 117</sup> протекает в более жестких условиях, чем ацетиленовых: при  $120-280^\circ$  и  $100-300$  атм CO в присутствии галогенидов или карбониллов Co или Ni, иногда активированных Mg, Al, Mn,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Sn, CuI, RbI. В качестве катализаторов применяют также комплексные соли типа  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , комплексы Ni и Co с аминами, водные растворы солей органических кислот Fe и Co. Более ранние результаты исследований в этой области приведены в статье<sup>1</sup>. Карбонилирование олефинов протекает при нагревании до  $160-170^\circ$  в смеси со стехиометрическим количеством карбониллов Ni или Co в присутствии воды и уксусной кислоты по схеме:

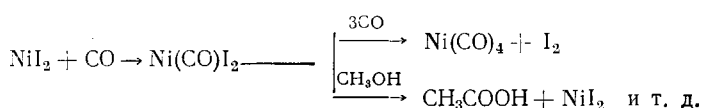


Основные закономерности карбонилирования одинаковы как для олефинов, так и для ацетиленовых углеводородов<sup>7, 98, 117-120</sup>, причем некоторые реакционноспособные олефины, как, например, бицикло-[2, 2, 1]-гептен, реагируют в тех же условиях, что и ацетиленовые углеводороды<sup>121</sup>. Наиболее легко вступают в реакцию  $\alpha$ -олефины нормального строения с образованием смеси нормальных и  $\alpha$ -метилзамещенных карбоновых кислот в отношении 1 : 1,5—2,5 в присутствии никелевых и 3 : 1—в присутствии кобальтовых катализаторов<sup>120-122</sup>. Активаторы никелевых катализаторов ( $\text{I}_2$ , HI,  $\text{CH}_3\text{I}$ , KI) ускоряют реакцию и повышают выход кислот нормального строения. Олефины  $\text{C}_2-\text{C}_4$  в присутствии катализатора  $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{NiI}_2$  превращаются в кислоты с выходом до 90%, повышающимся при использовании таких растворителей, как метанол, ацетон, диоксан, хорошо растворяющих как олефин, так и воду<sup>119</sup>.

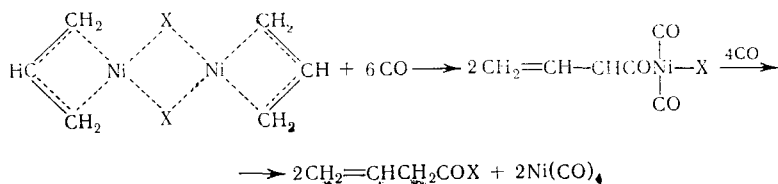
В присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{NiI}_2$  из этилена в основном получается пропионовая кислота (85%), из пропилена — смесь масляной и изомасляной кислот (48 : 52), из изобутилена — смесь триметилуксусной и  $\alpha$ -метилмасляной кислот (60 : 40); из пентена-1 — смесь капроновой и  $\alpha$ -метилвалериановой кислот. Из  $\beta$ -олефинов качественно образуются те же кислоты, что из  $\alpha$ -олефинов. При карбонилировании олефинов побочно получают высшие карбоновые кислоты, альдегиды и полимеры<sup>120</sup>. При син-

тезе масляных кислот (выход 96%) из пропилена CO и H<sub>2</sub>O в присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> реакция имеет 1-й порядок по воде, нулевой по пропилену и дробный (0,6—0,8) по катализатору<sup>122</sup>. При замене H<sub>2</sub>O на CH<sub>3</sub>OH получают эфиры масляных кислот, выход которых возрастает с повышением давления CO с 25 до 208 атм, увеличением концентрации катализатора и понижением температуры реакции с 250 до 145°<sup>123</sup>. На распределение изомеров в продуктах реакции оказывает влияние давление CO, температура реакции и природа металла катализатора: Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub> или Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>124</sup>. Для повышения каталитической активности к Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> добавляют (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P<sup>125</sup> или в небольших количествах пиридин. Последний вызывает ускорение реакции и повышение выхода неразветвленных продуктов реакции<sup>126—128</sup>. Присутствие в реакционной зоне небольших количеств H<sub>2</sub> не препятствует образованию кислот и их эфиров, однако параллельно протекает гидроформилирование олефинов с образованием альдегида или ацетала<sup>129, 130</sup>.

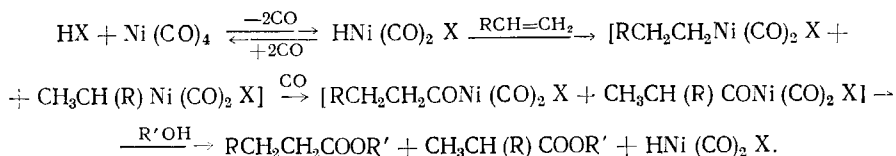
Для синтеза пропионовой кислоты и ее метилового и этилового эфиров в качестве катализаторов применяют галогениды Ni, Co и Fe, нанесенные на силикагель (1 : 1), который как носитель оказался эффективнее кизельгура, пемзы и каолина. По активности катализаторы располагаются в ряды<sup>69—72, 131</sup>: Ni > Co > Fe и I > Br > Cl. Предполагают, что вначале образуются комплексы M(CO)I<sub>2</sub>, где M = Co, Ni и Fe. Эти комплексы далее реагируют с CO или CH<sub>3</sub>OH:



Иодиды образуют комплексы легче, чем бромиды и хлориды. Стабильность комплексов M(CO)I<sub>2</sub>, получающихся из галогенидов и CO под давлением<sup>39</sup>, снижалась в ряду Fe > Co > Ni антибатно ряду каталитической активности<sup>132</sup>. При пропускании CO через растворы π-аллилникель-галогенидов при 0° поглощалось ~10 молей CO на 1 моль димера. Методом ИК-спектроскопии было обнаружено возникновение координационной связи, отвечавшей бутеноилникельдикарбонилгалогениду:

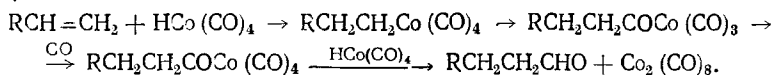


Реакции карбонилирования в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> способствуют следы кислоты (HCl), необходимой для образования галоидникельдикарбонилгидрида, который, по-видимому, и является катализатором реакции<sup>133</sup>:

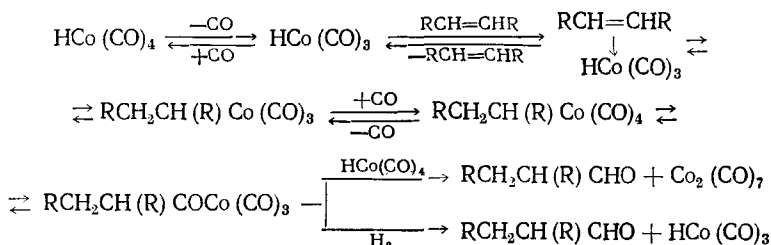


Получены данные, свидетельствовавшие в пользу аналогичного механизма реакций карбонилирования в присутствии кобальтовых катализаторов<sup>134—137</sup>. Выделен ацилкобальткарбонил RCoCo(CO)<sub>4</sub>, образовав-

шийся при поглощении гидрокарбонилем  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  моля  $\text{CO}$  и моля олефина. При взаимодействии  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  с  $\text{RCOCo}(\text{CO})_4$  получен альдегид и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Была предложена схема гидроформилирования олефина<sup>134</sup>:

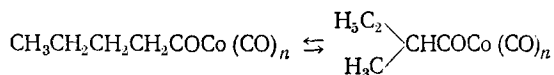


Восстановление  $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_4$  водородом при 25°<sup>138, 139</sup> полностью прекращается при высоких давлениях  $\text{CO}$ , что дает основание считать этот ацилкарбонил малоактивным<sup>139</sup>. Поэтому принята другая схема, где катализатором является трикарбонилгидрид<sup>136</sup>:



Гидрокарбонил кобальта катализирует также перемещение двойной связи в олефинах при промежуточном возникновении  $\pi$ -комплекса олефина с гидрокарбонилем<sup>136, 140</sup>.

Взаимные превращения алкилкарбонила в ацилкарбонил осуществляются аналогичным образом и для соединений марганца<sup>141</sup>. Наряду с этим происходит изомеризация углеродного скелета, например:

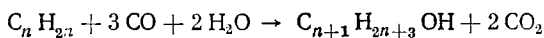


Скорость изомеризации сильно зависит от величины алкильного радикала<sup>142</sup>.

Истинным катализатором реакций карбонилирования и гидроформилирования, по-видимому, является гидрокарбонил кобальта<sup>137</sup>, который в отсутствие газообразного водорода образуется из  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и водорода растворителя. Ацилкобальткарбонил подвергается гидролизу или алкоголизу с образованием карбоновой кислоты или сложного эфира и регенерацией гидрокарбонила. Акрил-, пентен-4-оил- и аллилкобальттрикарбонилы с метилатом натрия образуют натриевые соли соответствующей кислоты, сложный или простой эфиры.

Алкил- и ацилкобальткарбонилы при 0° образуют стабильные комплексы с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  с выделением  $\text{CO}$ <sup>135</sup>. Триалкил- и триарилфосфиновые производные  $\text{RCOCo}(\text{CO})_n$  реагируют с метилатом натрия, образуя свободные фосфины,  $\text{NaCo}(\text{CO})_n$  и сложные эфиры карбоновых кислот<sup>137</sup>.

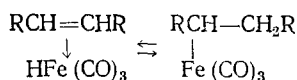
Карбонилы железа оказались активными катализаторами в реакции карбонилирования олефинов с образованием спиртов:



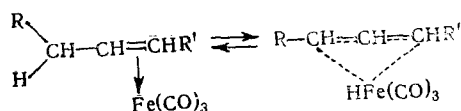
Реакция идет при 60—80° и 100—200 атм в водно-щелочном растворе  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>143</sup>. Замещение в карбониле  $\text{CO}$  на  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  приводит к повышению каталитической активности в ~10 раз<sup>144</sup>. Комплексные соединения, образовавшиеся из карбонилы железа, третичных аминов и воды, также являются активными катализаторами этой реакции<sup>145</sup>, причем реакция

протекает уже при 10—25 атм. В присутствии аммиака образуются амины<sup>146</sup>.

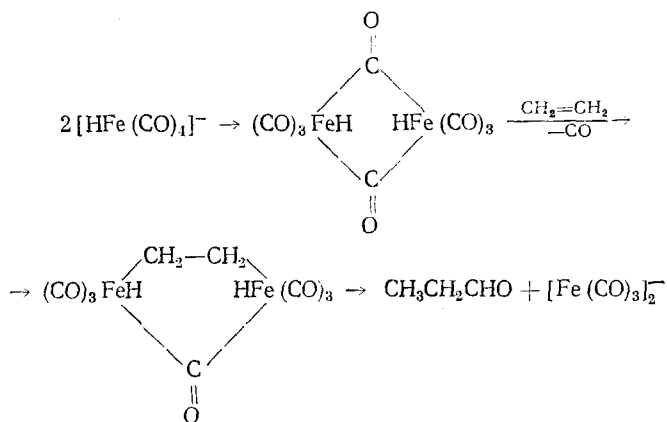
Синтез бутиловых спиртов по указанному методу осуществлен в промышленных условиях<sup>147</sup>. В качестве аминных компонентов катализатора наиболее эффективны триметил- и триэтиламины и N-этилпиперидин. Выход спиртов в этом случае достигает 56%. Эффективность пиридина и его производных весьма низка<sup>148</sup>. Комплекс гидрокарбонила железа с *n*-бутилпирролидином также оказался активным катализатором синтеза первичных бутиловых спиртов из пропилена. Конверсия CO достигла 75%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 86%, а содержание изобутилового спирта — 25%<sup>149</sup>. Частичное образование спиртов изостроения указывает на изомеризирующее действие Fe(CO)<sub>5</sub><sup>145</sup>. Реакция, по-видимому, протекает через  $\pi$ -комплекс гидрокарбонила железа с олефином, находящемся в равновесии с  $\sigma$ -соединением<sup>150</sup>:



Возможно также образование  $\pi$ -комплекса олефина с железотрикарбонилем, переходящего далее в  $\pi$ -аллильный комплекс гидрокарбонила железа:



Комплексы, полученные взаимодействием Fe(CO)<sub>5</sub> с основаниями, катализируют также перемещение двойной связи в олефинах. Олефин замещает одну CO-группу, и из образовавшегося комплекса получается альдегид<sup>151</sup>:



При карбонилировании олефинов в присутствии аммиака или аминов с применением кобальтовых катализаторов при повышенном давлении получают амиды карбоновых кислот. В присутствии железных катализаторов образуются в основном первичные, вторичные и третичные амины; выход амидов невысок. Синтез амидов протекает и на катализаторе синтеза Фишера — Тропша: Co—ThO<sub>2</sub>—MgO — кизельгур при 200° и 150 атм. Из C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и смеси CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1 в гексане синтезированы *n*-пропиламид пропионовой кислоты, 3,5-диметил-2-этилпиперидин и 3,5-диметил-4-этилпиперидин. В отсутствие водорода из C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO и *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> в тех же условиях получен *n*-пропиламид пропионовой кислоты с выходом

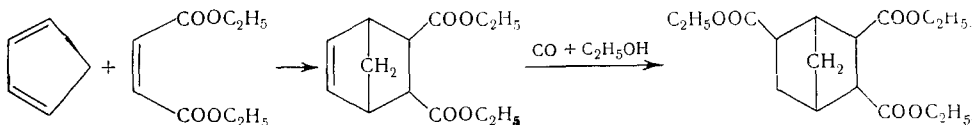
60,55 и 30% в присутствии кобальтового катализатора,  $\text{Co} + \text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  соответственно.

Из циклогексена,  $\text{CO}$  и  $\text{NH}_3$  синтезирован незамещенный амид циклогексанкарбоновой кислоты. При замене  $\text{NH}_3$  на первичный амин реакция протекала более гладко; в присутствии водорода побочно образуются амины<sup>152</sup>.

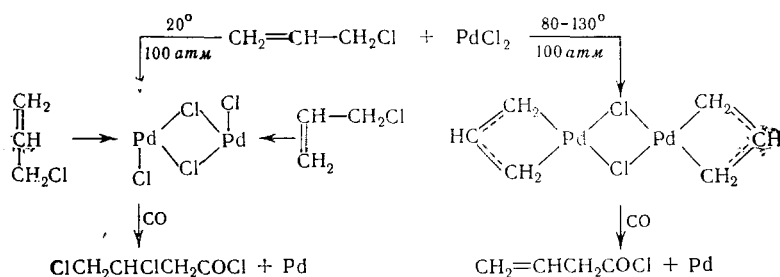
Карбонилы  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  и  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  катализируют взаимодействие олефинов,  $\text{CO}$  и  $\text{CCl}_4$  с образованием соединений общей формулы  $\text{RCH}(\text{COCl})\text{CH}_2\text{CCl}_3$  и  $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$ <sup>153</sup>.

Активными катализаторами карбонилирования олефинов оказались благородные металлы VIII группы, их соли и комплексные соединения. Металлический  $\text{Pd}$  был активен лишь в присутствии  $\text{HCl}$ . Из олефинов,  $\text{CO}$  и  $\text{HCl}$  в инертных растворителях при 150—200° и 600—1000 атм в присутствии «каталитических» количеств галогенидов этих металлов шла реакция образования хлорангидридов, ангидридов и сложных эфиров карбоновых кислот<sup>154—157</sup>. При взаимодействии  $\text{CO}$  в бензольном растворе при 20° и 50 атм с  $\pi$ -комплексом  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PdCl}_2$ , приготовленным взаимодействием олефина с порошкообразным  $\text{PdCl}_2$  в бензоле, получен хлорангидрид  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты с выходом 40% в расчете на исходный  $\pi$ -комплекс<sup>155</sup>. В спиртовом растворе образуется сложный эфир  $\beta$ -хлоркислоты. Соответствующие эфиры  $\beta$ -хлоркислот получены также из олефинов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_5$ , причем  $\text{CO}$  реагирует с концевым атомом углерода при двойной связи. Однако гексен-1 дал в качестве главного продукта реакции эфир кислоты разветвленного строения. Из циклогексена получен эфир *транс*-2-хлорциклогексанкарбоновой кислоты. Выходы хлорангидридов и сложных эфиров невысоки, вследствие разложения значительной части  $\pi$ -комплекса с образованием олефина или хлорпроизводного<sup>158</sup>. При 100 атм и 80° из этилена в среде этанола, насыщенного  $\text{HCl}$ , в присутствии малых количеств  $\text{PdCl}_2$  синтезирован этилпропионат с примесью этиловых эфиров  $\beta$ -оксипропионовой и  $\gamma$ -кетокaproновой кислот; из пропилена — этиловые эфиры *n*-масляной и *i*-масляной кислот (2:1); из стирола — этиловые эфиры  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенилпропионовых кислот (2:1) с примесью  $\alpha$ -хлорэтилбензола<sup>155</sup>.

В присутствии комплекса  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$  карбонилирование олефинов приводит к образованию карбоновых кислот. В присутствии  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]\text{Pd}$  и небольших количеств  $\text{HCl}$  при 90° и 700 атм из пропилена,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  получены с выходом ~60% изомасляная и 3% масляная кислоты и 36% метиловый эфир масляной кислоты<sup>159</sup>. При помощи комплексов палладия карбонилировали неустойчивые при высокой температуре продукты синтеза по Дильсу — Альдеру:



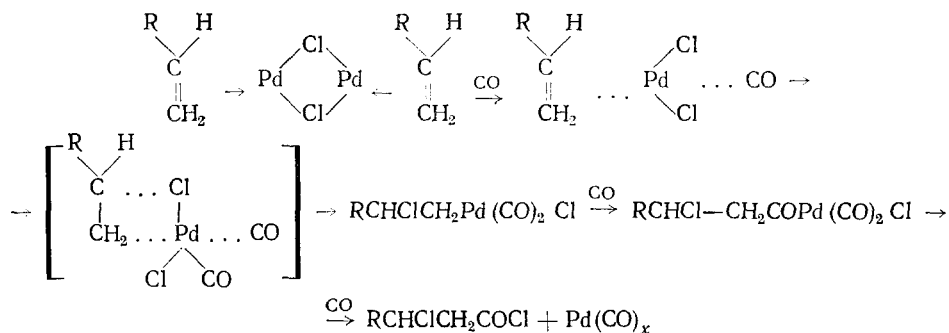
Из бутадиена аналогичной реакцией синтезирован триэтиловый эфир циклогексантикарбоновой-1,2,5 кислоты<sup>160</sup>. Наблюдавшиеся иногда различия в направлении карбонилирования в зависимости от условий реакции с получением хлорангидридов или сложных эфиров  $\beta$ -хлоркарбоновых кислот при 20° и аналогичных производных  $\beta$ -ненасыщенных кислот при 80—130° могут быть объяснены образованием разных  $\pi$ -комплексов олефин —  $\text{PdCl}_2$ <sup>158, 161</sup>.



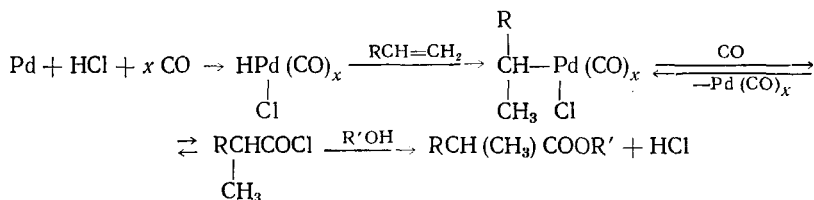
Карбонилирование с сохранением двойной связи шло с аллилхлоридами и аллиловыми спиртами, причем для разных их изомеров получали одни и те же продукты вследствие образования одного и того же  $\pi$ -комплекса с  $\text{PdCl}_2$ <sup>159</sup>.

В присутствии галогенидов и хелатных соединений металлов VIII группы в среде пиридина олефины реагируют с CO и  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием также кетонов. Из этилена при 200° и 1000 атм наряду с пропионовой кислотой получают диэтилкетон, из пропилена наряду с изомасляной кислотой — ацетон, изопропилкетон и изобутират<sup>162</sup>.

При образовании хлорангидридов и сложных эфиров  $\pi$ -комплекс олефина с  $\text{PdCl}_2$  координируется с одной или двумя молекулами CO; в образовавшемся комплексе атом Cl перемещается от Pd к атому C координированного олефина, и образуется  $\sigma$ -металлоорганическое соединение, которое далее реагирует с CO. Последняя внедряется между алкильным радикалом и Pd с образованием  $\beta$ -хлорацилпалладиевого соединения, переходящего затем в хлорангидрид  $\beta$ -хлоркарбоновой кислоты:



Структура начального  $\pi$ -комплекса подтверждена данными ЯМР<sup>163</sup>. Предложена схема образования сложных эфиров из олефинов в присутствии  $\text{PdCl}_2$  в этаноле, в которой истинным катализатором является гидрокарбонилхлорид палладия<sup>164-168</sup>:



Комплексы  $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{PdCl}_2$  карбонируются с образованием ангидрида  $\beta$ -хлорпропионовой кислоты, в то время как металлический Pd ката-

Декарбонилирование альдегидов приводит к образованию парафина и комплекса  $\text{ClRh}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ <sup>166</sup>. Этот комплекс, полученный также реакцией солей переходного металла со спиртами, оказался активным катализатором декарбонилирования альдегидов и хлорангидридов<sup>175, 176</sup>.

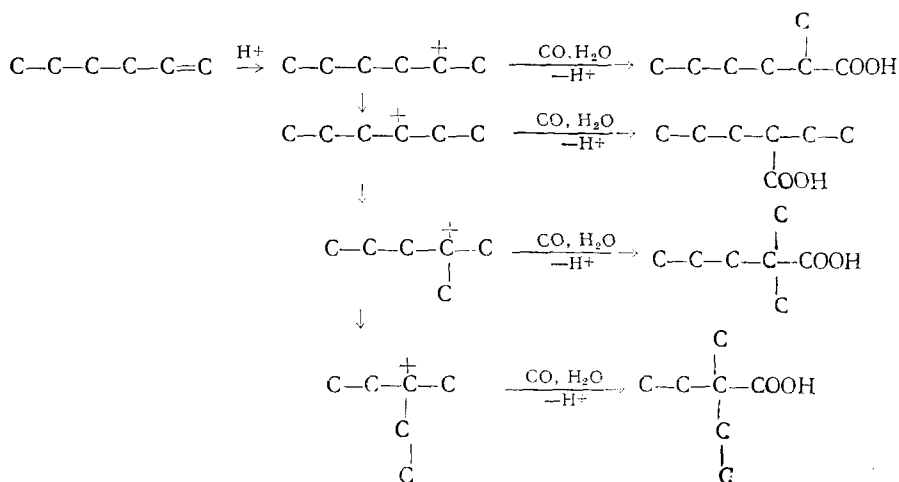
Аналогичные галоидкарбонилгидриды образуются при реакции  $\text{HCl}$  с *бис* (трифенилфосфин)-карбонилиридийхлоридом<sup>170</sup> и  $\text{CH}_3\text{Cl}$  с *бис*(триэтилфосфин)-иод(метил)платиной<sup>177</sup>. Платина в присутствии растворимых солей металлов переменной валентности с более положительным окислительным потенциалом, чем у платины, например  $\text{CuCl}_2$ , при 120—150° и 150—200 атм катализирует карбонилирование олефинов в спиртовой среде с образованием эфиров ненасыщенных и  $\beta$ -алкоксизамещенных карбоновых кислот. В реакционную среду порциями добавляли кислород<sup>178</sup>. Эфиры  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот синтезированы электрохимическим методом<sup>178, 179</sup> из  $\text{CO}$  и олефинов в присутствии карбонильных комплексов платины. Высказано предположение, что в реакциях карбонилирования непредельных углеводородов каталитическая активность карбониллов металлов VIII группы связана с кислотными свойствами гидрокарбониллов этих металлов, причем карбонил родия проявил наибольшую эффективность в реакциях гидрокарбонилирования и гидрокарбометоксилирования указанных углеводородов<sup>180</sup>.

Галогениды и хелатные соединения  $\text{Ru}$  и  $\text{Rh}$  также катализируют карбонилирование олефинов. В концентрированной соляной кислоте из этилена образуется пропионовая кислота, а в растворе циклогексана в смеси с безводным  $\text{HCl}$  — ангидрид и хлорангидрид этой кислоты. Реакция идет при 150—210° и высоком давлении  $\text{CO}$  (600—1000 атм)<sup>154</sup>.

Из данных, приведенных в этом разделе, видно, что карбонилирование моноолефинов с образованием насыщенных карбоновых кислот в водной среде или их сложных эфиров в спиртовой среде протекает в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы:  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ . Истинными катализаторами являются промежуточнообразующиеся комплексы карбонилгидридной природы. Одной из первичных стадий может быть образование  $\pi$ -комплекса гидрокарбонила металла с олефином. Важной стадией является превращение алкильных комплексов в ацильные. Катализаторы на основе благородных металлов VIII группы, особенно комплексы с лигандами типа триарилфосфинов, активны уже при 20—50°, причем продуктами реакции могут быть также хлорангидриды, ангидриды и хлоркарбоновые кислоты.

## 2. Реакции в присутствии кислотных катализаторов

Карбонилирование олефинов может быть осуществлено в присутствии различных кислотных катализаторов<sup>1</sup>. Первоначально реакцию проводили при повышенной температуре (100—300°) и высоких давлениях  $\text{CO}$  (200—1000 атм) в присутствии всех исходных соединений в реакционной зоне. В дальнейшем процесс стали осуществлять в две стадии: взаимодействие олефина с  $\text{CO}$  в присутствии 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0—50° и 1—100 атм  $\text{CO}$  и разложение реакционного комплекса водой с образованием карбоновых кислот и регенерацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>181, 182</sup>. Присоединение элементов муравьиной кислоты ( $\text{H}-\text{COOH}$ ) происходит по правилу Марковникова. Из  $\alpha$ -олефинов нормального строения наряду с ожидаемыми кислотами с третичным углеродным атомом в  $\alpha$ -положении всегда образуются кислоты с четвертичным атомом типа  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметил- и  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилалкановых; неразветвленные карбоновые кислоты в продуктах реакции отсутствуют. Число возможных изомеров выражается уравнением  $y = x - 2$ , где  $x$  — число атомов углерода в исходном олефине. Из олефинов нормального строения  $\text{C}_5-\text{C}_{10}$  получены все ожидаемые изомерные кислоты<sup>183</sup>. Полученные результаты хорошо описываются схемой, согласно которой промежуточно образуются карбониевые ионы;



В случае разветвленных при двойной связи олефинов возможно образование только третичных карбониевых ионов, а из них — карбоновых кислот исключительно с четвертичным  $\alpha$ -углеродным атомом.

Наряду с нормальными продуктами реакции образуются также небольшие количества продуктов карбонилирования димерной формы олефина. Из изобутилена получены триметилуксусная<sup>181, 184</sup> и  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -тетраметилвалериановая кислоты. Низшие олефины с разветвлением у двойной связи диспропорционируются по углероду с последующим карбонилированием. Так, из 2-метилбутена-2 наряду с  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметилмасляной кислотой образуется смесь кислот  $\text{C}_{11}$ , а также эквивалентные количества триметилуксусной и  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметилвалериановой кислот. Возникновение кислот  $\text{C}_5$  и  $\text{C}_7$  вызвано диспропорционированием вначале образовавшегося изодецена на олефины  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_6$ . Из ди- и триизобутиленов получены соответственно  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -тетраметилвалериановая и метилнеопентилуксусная кислоты.

Для циклических моноолефинов число возможных изомерных кислот нельзя определить по уравнению, приведенному для неразветвленных ациклических олефинов, так как на изомеризацию влияют размеры цикла и напряжение в нем, а также условия реакции. Из циклооктена получены 1-метилциклогептан- и 1-этилциклогексанкарбоновые кислоты; не удалось также получить продукты прямого карбонилирования циклононена и циклодецена<sup>185</sup>.

При замене  $\text{CO}$  муравьиной кислотой реакция в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре<sup>186—188</sup>. Карбоновые кислоты получают с высокими выходами при мольном отношении олефин :  $\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 4 : 8$ . Из неразветвленных олефинов в основном образовывались карбоновые кислоты с одним атомом углерода больше, чем в исходном олефине, и с четвертичным атомом углерода в  $\alpha$ -положении. Из разветвленных при двойной связи олефинов получалась смесь продуктов карбонилирования мономерной и димерной форм и олефинов, образующихся при диспропорционировании димера. Циклоолефины, не содержащие шестичленный цикл, обычно претерпевают сужение или расширение цикла с образованием циклогексанкарбоновых кислот. Циклогексен дает 1-метилциклопентанкарбоновую кислоту, а алкилциклогексены превращаются в кислоты с сохранением шестичленного цикла. Би- и полициклические системы карбонируются с высоким выходом (до 95%). Так, 5-метилбицикло-[2, 2, 1]-гептен-2 дает 2-эндо-метилбицикло-[2, 2, 1]-гептано-экзо-карбоновую-2 кислоту<sup>186</sup>.

Для синтеза сложных эфиров карбоновых кислот при помощи СО применяется двухстадийный способ, в котором реакционный комплекс, образовавшийся при взаимодействии олефина с СО при 20—40° и 70—80 атм СО в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разлагался метанолом или этанолом<sup>189-191</sup>. Этим методом проведено гидрокарбалкоксилирование олефинов  $\text{C}_5\text{—C}_{10}$ <sup>192-195</sup> и циклоолефинов<sup>196, 197</sup>. С хорошими выходами получаются метиловые и этиловые эфиры кислот, преимущественно с четвертичным  $\alpha$ -углеродным атомом<sup>198</sup>. При атмосферном давлении выход эфиров мал; при повышении давления в интервале 5—75 атм СО общий выход эфиров возрастает, однако в случае изобутилена мало изменяется содержание эфиров кислот с четвертичным и третичным  $\alpha$ -атомом углерода. В реакциях  $\alpha$ -олефинов нормального строения замедляются процессы скелетной изомеризации, что приводит к снижению выхода эфиров кислот с четвертичным  $\alpha$ -углеродным атомом<sup>199, 200</sup>. Увеличение молярного отношения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : олефин вызывает повышение общего выхода и содержания основного продукта реакции в случае бутена-1 и понижение содержания основного продукта в случае изобутилена. Повышение температуры реакции неблагоприятно сказывается на реакции<sup>201</sup>.

Гидрокарбалкоксилирование олефинов и циклоолефинов легко осуществляется при действии  $\text{HCOOH}$  в присутствии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при атмосферном давлении и температуре, близкой к комнатной, с последующим добавлением спирта во второй стадии процесса. Реакция исследована на примере олефинов  $\text{C}_5\text{—C}_9$  алифатического ряда нормального строения и  $\text{C}_5\text{—C}_6$  изостроения<sup>202-205</sup>, а также циклоолефинов: циклопентена, циклогексена, 1-алкилциклопентенов и 1-алкилциклогексенов<sup>205-208</sup>. Во второй стадии были применены предельные спирты  $\text{C}_1\text{—C}_5$ . Во всех этих реакциях основными продуктами являлись сложные эфиры карбоновых кислот с четвертичным или третичным атомом углерода в  $\alpha$ -положении к карбалкоксильной группе. В продуктах реакции присутствовали соответствующие свободные карбоновые кислоты. Положение двойной связи в молекуле исходного олефина не оказывало влияния на протекание реакции. Относительный выход сложных эфиров понижался, а свободных кислот повышался с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта, добавлявшегося во второй стадии<sup>209-211</sup>.

Повышение концентрации серной кислоты, добавление к ней некоторых количеств  $\text{P}_2\text{O}_5$ , увеличение относительного количества спирта, добавляемого во второй стадии, и повышение температуры приводит к увеличению выхода сложных эфиров. Так, в случае пентена-1 выход достигает 80%, а содержание основных продуктов в смеси — 90—98%.

Изомеризация углеродного скелета исходного олефина происходит на стадии алкилкарбониевых ионов, а образовавшийся затем по реакции

$$\text{R}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{RCO}^+$$
 ацилиевый ион, карбоновая кислота и ее сложный эфир не изомеризуются. Некоторое количество карбоновых кислот возникает уже в первой стадии реакции за счет воды, содержавшейся в серной и муравьиной кислотах и выделявшейся при разложении последней. Сложные эфиры образуются как взаимодействием ацилиевых ионов со спиртами: 
$$\text{RCO}^+ + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{RCOOR}' + \text{H}^+$$
 так и за счет этерификации уже образовавшихся в первой стадии карбоновых кислот<sup>212-214</sup>.

Отмечалось<sup>215</sup>, что конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  совершенно не катализирует карбонилирование олефинов. Однако это оказалось справедливым только для описанных условий реакции: 5—10° и 100 атм СО. В дальнейшем было найдено, что при более высокой температуре  $\text{H}_3\text{PO}_4$  активна в этой реакции<sup>216</sup>. В присутствии 95—100%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и полифосфорных кислот олефины  $\text{C}_5\text{—C}_{12}$  различного строения превращались в карбоновые кислоты при 75—150°. В условиях реакции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  отдает воду, необ-

ходимую для образования карбоновой кислоты, превращаясь в  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . При введении стехиометрического количества воды катализатор и продукты реакции собирались в различных слоях<sup>217</sup>. Каталитические свойства  $\text{H}_3\text{PO}_4$  исследованы в реакциях карбонилирования окисью углерода олефинов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_{10}$  нормального строения, изобутилена, диизобутилена и циклогексена<sup>218–222</sup>. В качестве основных продуктов реакции образуются смеси  $\alpha, \alpha$ -диметил-,  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этил-,  $\alpha$ -этил- и  $\alpha$ -метилалкановых кислот.

Из  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{10}$  нормального строения получены только кислоты, представлявшие собой производные мономерной формы олефинов, т. е. состава  $\text{C}_8$ — $\text{C}_{11}$ . Из  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_6$ , кроме того, образуются небольшие количества кислот, производных димерной формы олефина (кислоты  $\text{C}_{11}$ — $\text{C}_{13}$ ), продуктов диспропорционирования, а также изомеры и димеры исходных олефинов. Изобутилен и диизобутилен дают одинаковые продукты реакции: триметилуксусную кислоту, кислоты  $\text{C}_6$ — $\text{C}_8$  и  $\text{C}_{13}$ . Из циклогексена получают 1-метилциклопентанкарбоновую, циклогексанкарбоновую и смесь *цис*- и *транс*-форм декалинкарбоновой-9 кислот. Оптимальная концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при карбонилировании  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{10}$  повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле олефина; в случае олефинов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_6$  эта концентрация лежит ниже 94%. При больших концентрациях усиливаются процессы димеризации и диспропорционирования олефинов. С увеличением числа атомов углерода в молекуле исходного олефина с 4 до 7 повышается общий выход кислот при относительном уменьшении выхода кислот с четвертичным атомом углерода в  $\alpha$ -положении, а также производных димерной формы олефина. Оптимальная температура реакции лежит в интервале 125—175°, т. е. выше на  $\sim 100^\circ$ , чем при карбонилировании в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оптимальное давление  $\text{CO}$  составляет 70—80 атм, на 20—30 атм выше, чем для  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>220</sup>.

«Твердая» фосфорная кислота, приготовленная смешением 90%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с кизельгуром с последующим прокаливанием при 200—370°<sup>223</sup>, катализирует реакцию карбонилирования при 50—100° и 180 атм.

В качестве катализатора карбонилирования олефинов применяется также фтористый водород. Из неразветвленных олефинов и  $\text{CO}$  в присутствии безводного  $\text{HF}$  образуются фторангидриды карбоновых кислот, в присутствии плавиновой кислоты — карбоновые кислоты и их эфиры. При добавлении метанола получают сложные эфиры. Из бутена-1 при 30° и 20—30 атм  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{HF}$ , содержащем 5% воды, синтезированы  $\alpha$ -метилмасляная и изонанановая кислоты и их втор.-бутиловые эфиры. Разветвленные при двойной связи олефины карбонилируются легче, чем олефины нормального строения, однако продуктами реакции являются карбоновые кислоты и их фторангидриды. Сложные эфиры не получаются в этих условиях вследствие неустойчивости промежуточно образующихся третичных спиртов, разлагающихся под действием  $\text{HF}$ . Сложные эфиры получают из олефинов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_{20}$  и  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{HF}$  с содержанием до 15% воды при более высоких давлениях. При точной дозировке исходных соединений  $\text{HF}$  можно использовать повторно без дополнительной очистки<sup>224–227</sup>.

В реакциях карбонилирования олефинов применяются также катализаторы на основе  $\text{BF}_3$ , отделяющиеся от продуктов реакции без разбавления реакционной смеси водой или спиртами. Системы  $\text{BF}_3$ — $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые готовят пропусканием  $\text{BF}_3$  в 45 и 85%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0 и 100°, используются лишь в случае разветвленных олефинов<sup>215, 228, 229</sup>, а систему  $\text{BF}_3$ — $\text{H}_3\text{PO}_4$  при соотношении компонентов от 1,2:0,8 до 0,8:1,2 применяют для карбонилирования как разветвленных, так и неразветвленных олефинов. Чем больше карбоновых кислот с четвертичным

$\alpha$ -атомом углерода содержится в продуктах реакции, тем полнее и быстрее происходит отделение от них катализатора<sup>230-232</sup>.

Система  $\text{BF}_3\text{—CH}_3\text{OH}$ , получаемая пропусканьем  $\text{BF}_3$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , которую можно рассматривать как монометоксифторборную кислоту,  $\text{H}(\text{BF}_3\text{OCH}_3)$ , активна в реакции гидрокарбалкоксилирования олефинов, особенно циклических, однако при этом получается гомогенная реакционная смесь<sup>233</sup>, не расслаивающаяся на катализатор и продукт реакции. В присутствии этой системы при 15° и 150 атм СО с хорошими выходами синтезированы метиловые эфиры 1-бензилциклогексан-, 1-бензилциклогептан- и 1-бензилциклооктанкарбоновых кислот из 1-бензилциклогексена, 1-бензилциклогептана и 1-бензилциклооктена соответственно<sup>234</sup>, метиловые эфиры кислот  $\text{C}_{12}$  и  $\text{C}_{23}$  из ундецена-1, а также соответствующие эфиры кислот из октена-1, изононена, диизобутилена, тетрадецена-1, 2-этилгексена-1 и октагидронафталина. Смесь алкоксифторборной кислоты с гидратом  $\text{BF}_3$ , содержащая от одного до двух молей смеси воды и спирта на моль  $\text{BF}_3$ , также эффективно катализирует карбонилирование олефинов. При добавлении стехиометрического количества воды катализатор легко отделяется от продуктов реакции, представляющих собой смесь 70—90% карбоновых кислот и 3—20% их эфиров<sup>235</sup>.

Система  $\text{BF}_3\text{—2H}_2\text{O}$ , получающаяся при пропусканьи  $\text{BF}_3$  в воду при 0°, активна в реакции карбонилирования олефинов. Разветвленные олефины превращаются при температуре ниже 10° и 50—100 атм в кислоты с выходом 85%. Тример пропилена в присутствии  $\text{BF}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  вступает в реакцию при 20°, давая с хорошим выходом смесь не менее восьми изомерных кислот  $\text{C}_{10}$ <sup>215, 236</sup>. Оптимальный выход триметилуксусной кислоты из изобутилена получается при 100 атм СО, 30° и молярном отношении  $\text{C}_4\text{H}_8 : \text{BF}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ <sup>237</sup>.

Из данных, изложенных в этом разделе, следует, что двухстадийный метод проведения реакции гидрокарбокислирования и гидрокарбалкоксилирования олефинов при помощи окиси углерода, соединения с подвижным атомом водорода и кислотного катализатора позволяет синтезировать разветвленные карбоновые кислоты с третичным и четвертичным атомами углерода в  $\alpha$ -положении, их эфиры и другие производные.

Активными катализаторами являются конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , HF и комплексные соединения  $\text{BF}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Усп. химии, **33**, 991 (1964).
2. Я. Ю. Алиев, Карбонилирование органических соединений, Ташкент, «Наука», 1964.
3. C. W. Bird, Chem. Rev., **62**, 282 (1962).
4. К. В. Берд, Усп. химии, **33**, 1304 (1964).
5. W. Reppe, Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxides, Springer-Verlag, 1948.
6. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold. Publ. Corp. N. Y., 1949.
7. W. Reppe, Lieb. Ann., **582**, 1, 32 (1953); **560**, 105 (1948).
8. W. Reppe, Modern Plastics, **23**, 162 (1945); Chimia, **3**, 233 (1949).
9. J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y., 1967.
10. E. H. Riddle, Chem. Eng. News, **31**, 2854 (1953).
11. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов, под ред. Д. М. Рудковского, «Химия», Л., 1968.
12. W. Reppe, Experientia, **5**, 93 (1949).
13. Пат. ФРГ 1215139 (1966); С. А., **65**, 8766 (1966).
14. D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **81**, 247 (1959).
15. Пат. ФРГ 854948, 855110 (1952); С. А., **50**, 10131 (1956).

16. J. Harpell, *Angew. Chem.*, **64**, 465 (1952).
17. Ам. пат. 2613222, 2773063 (1952); *C. A.*, **47**, 11226 (1953); **51**, 8778 (1957).
18. Ам. пат. 2806040 (1957); Англ. пат. 791300 (1957); *C. A.*, **52**, 2891, 11111 (1958).
19. E. Tones, P. Wailes, M. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 766.
20. Англ. пат. 750538 (1956); Пат. ФРГ 942809 (1956); *C. A.*, **50**, 16833 (1956).
21. Ам. пат. 2845451 (1958); *C. A.*, **53**, 1150 (1959).
22. T. P. Forbath, *Chem. Eng.*, **69**, 96 (1962).
23. Пат. ФРГ, 1215139 (1966); *C. A.*, **60**, 8766 (1966).
24. Англ. пат. 943721 (1963); *C. A.*, **58**, 5340 (1964).
25. J. Ehrreich, R. G. Nickerson, C. E. Ziegler, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Develop.*, **4**, 77 (1965); *Hydrocarbon Process and Petrol Refiner*, **44**, 168 (1965).
26. E. R. H. Jones, T. V. Shen, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 230, **1951**, 48, 763, 766.
27. А. Я. Якубович, Е. В. Волкова, *ДАН*, **84**, 1183 (1952).
28. Ам. пат. 2390403 (1961); *C. A.*, **56**, 9933 (1962).
29. Англ. пат. 887433 (1962); *C. A.*, **57**, 11027 (1962).
30. Y. Sakakibara, *Bull. Soc. Chem. Japan*, **37**, 1601 (1964).
31. Пат. ФРГ 857635 (1952); *C. A.*, **50**, 9915 (1956).
32. G. P. Mueller, F. L. McArton, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4621 (1954).
33. H. W. Sternberg, R. Markby, J. Wender, Там же, **82**, 3638 (1960).
34. E. D. Bergmann, E. J. Zimkin, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3455.
35. W. Hubel, E. N. Bray, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **10**, 250 (1959).
36. G. N. Schrauzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5307 (1959).
37. E. Weiss, W. Hubel, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **11**, 43 (1959).
38. M. Almasi, L. Szabo, S. Farkas, F. Kacso, O. Vegh, J. Mureson, *Stredii Cercetari Chim. (Bucuresti)*, **8**, 509 (1960).
39. W. Hieber, H. Shulten, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **243**, 147 (1939).
40. W. Hieber, *Angew. Chem.*, **64**, 465 (1952).
41. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 995 (1952).
42. H. Behrens, E. Eisenmann, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **278**, 115, 165 (1955).
43. K. Jamamoto, K. Sato, M. Oku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 491 (1954).
44. Англ. пат. 805259 (1958); *C. A.*, **53**, 9064 (1953).
45. Франц. пат. 990363 (1948); *C. A.*, **43**, 5412 (1949).
46. K. Jamamoto, M. Oku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 505 (1954).
47. K. Jamamoto, K. Sato, Там же, **29**, 3673 (1956).
48. Японск. пат. 612 (1955); *C. A.*, **51**, 1248 (1957).
49. W. Reppe, W. I. Schweckendick, *Lieb. Ann.*, **560**, 104 (1948).
50. Ам. пат. 2640071 (1953); *C. A.*, **48**, 5214 (1954).
51. Ам. пат. 2738364 (1956); *C. A.*, **50**, 15578 (1956).
52. Ам. пат. 2658075 (1953); *C. A.*, **49**, 11688 (1955).
53. Японск. пат. 4918, 4919 (1953); *C. A.*, **49**, 6992 (1955).
54. Ам. пат. 2886591 (1959); *C. A.*, **53**, 19884 (1959).
55. Англ. пат. 850509 (1960); *C. A.*, **55**, 8294 (1961).
56. Пат. ФРГ 1046030 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 1140.
57. Японск. пат. 3763 (1956); *C. A.*, **51**, 14788 (1957).
58. Японск. пат. 3224, 3225 (1952); *C. A.*, **48**, 2764 (1954).
59. Пат. ФРГ 1076672 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 21155.
60. Ам. пат. 2925436 (1960); *C. A.*, **54**, 17270 (1960).
61. Ам. пат. 2882297, 2882298 (1959); *C. A.*, **53**, 15928 (1959).
62. Пат. ФРГ 949654 (1956); *C. A.*, **53**, 9065 (1959).
63. Пат. ФРГ 805641 (1951); *C. A.*, **47**, 602 (1953).
64. Ам. пат. 2992270 (1961); *C. A.*, **56**, 329 (1962).
65. Ам. пат. 2967882, 2967883, 2967884 (1961); 2966510 (1960); *C. A.*, **55**, 22135 (1961).
66. Японск. пат. 1031 (1952); *C. A.*, **48**, 1426 (1954).
67. S. K. Bhattacharyya, A. K. Sen, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **3**(2), 169 (1964).
68. S. K. Bhattacharyya, A. K. Sen, *J. Appl. Chem.*, **13**, 498 (1963).
69. S. K. Bhattacharyya, S. N. Nag, *Brennst.-Chem.*, **43**, 114 (1962).
70. S. K. Bhattacharyya, D. Vir, *Adv. in Catalysis*, **9**, 625 (1957). Катализ. Труды I Междунар. конгр. ИЛ, М., 1960, стр. 703.
71. S. K. Bhattacharyya, S. N. Nag, *J. Appl. Chem.*, **12**, 182 (1962).
72. S. K. Bhattacharyya, *Intern. Symp. on Physics and Chem. of High Pressures*, London, 1962, стр. 202.
73. S. K. Bhattacharyya, S. K. Palit, *J. Appl. Chem.*, **12**, 174 (1962).
74. S. K. Bhattacharyya, S. Sourirajan, Там же, **9**, 126 (1959).
75. S. K. Bhattacharyya, D. P. Bhattacharyya, Там же, **16**, 18 (1966).
76. Ам. пат. 3013067 (1961), 3019256 (1962); *C. A.*, **56**, 9973, 12747 (1962).
77. Англ. пат. 879009, 879010, 879052 (1961); *C. A.*, **57**, 1495 (1963).

78. Пат. ФРГ 1060382 (1960), РЖХим., 1961, 12Л55.
79. Ам. пат. 3023237 (1962); С. А., 58, 5518 (1963).
80. Японск. пат. 5968 (1951); С. А., 47, 9997 (1953).
81. Англ. пат. 824520 (1959); С. А., 54, 7563 (1960).
82. Ам. пат. 3502016 (1961); С. А., 56, 9971 (1962).
83. Англ. пат. 713325 (1954), С. А., 50, 6500 (1956).
84. Бельг. пат. 639260 (1964); С. А., 62, 9019 (1965).
85. S. Kunichika, Y. Sakanibara, T. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 390 (1968).
86. Y. Sakanibara, T. Okamoto, H. Kurauchi, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 45, 175 (1967).
87. G. Natta, G. Albanesi, Chim. e ind., 48, 1157 (1966).
88. Ам. пат. 2851486 (1958); С. А., 53, 3153 (1959).
89. Швейц. пат. 345332 (1960); С. А., 55, 2490 (1966).
90. Ам. пат. 2835710 (1958); С. А., 53, 3064 (1959).
91. Ам. пат. 2849457 (1959); С. А., 53, 4142 (1959).
92. Ам. пат. 2840570 (1958); С. А., 53, 4300 (1959).
93. G. Albanesi, M. Tovaglieri, Chem. e ind., 41, 189 (1959).
94. P. Pino, Gazz. chim. ital., 81, 625 (1951).
95. P. Pino, A. Miglierina, J. Am. Chem. Soc., 74, 5551 (1952).
96. Пат. ФРГ 1133359 (1962); С. А., 60, 14391 (1964).
97. P. Pino, A. Miglierina, E. Pietra, Gazz. chim. ital., 84, 443 (1954).
98. G. Natta, P. Pino, E. Mantica, Там же, 80, 680 (1950).
99. G. Albanesi, Chim. e ind., 46, 1169 (1964).
100. B. F. Growe, Chem. a. Ind., 1960, 1000, 1506.
101. W. E. Handorf, D. L. Fuller, Ind. Eng. chem., 40, 1171 (1948).
102. H. W. Sternberg, P. Markby, J. Wender, J. Am. Chem. Soc., 80, 1009 (1958).
103. Ам. пат. 3055949 (1962); С. А., 58, 7870 (1963).
104. Англ. пат. 1031877 (1966); С. А., 65, 5402 (1966).
105. P. Pino, G. Braca, G. Sbrana, A. Succuri, Chem. a. Ind., 1968, 1732.
106. Англ. пат. 850433 (1960), С. А., 56, 419 (1962).
107. Ам. пат. 3097237 (1963); С. А., 60, 2788 (1964).
108. R. W. Rosenthal, L. H. Schwarzmann, N. P. Greco, R. Proper, J. Org. Chem., 28, 2835 (1963).
109. Пат. ФРГ 1138760 (1962); С. А., 58, 6699 (1963).
110. J. Tsuji, M. Morikawa, N. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 86, 2095 (1964).
111. Японск. пат. 24608; С. А., 64, 4996 (1966).
112. О. А. Калня, О. Н. Темкин, Г. С. Кирченко, Р. М. Флид, Кинетика и катализ, 10, 1186 (1969).
113. P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., 1960, 297.
114. H. W. Sternberg, J. G. Shukys, C. D. Donne, R. Markby, R. A. Friedel, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., 81, 2339 (1959).
115. I. Wender, H. G. Sternberg, H. Greefield, R. A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby, Там же, 76, 1457 (1954).
116. G. Bor, Ber., 96, 2644 (1963).
117. W. Reppe, Lieb. Ann., 582, 38 (1953).
118. P. Pino, R. Ercoli, E. Mantica, Gazz. chim. ital., 81, 635 (1951).
119. R. Ercoli, Chim. e ind., 37, 1029 (1955).
120. D. R. Levering, A. L. Glasebrook, J. Org. Chem., 23, 1836 (1959).
121. C. W. Bird, R. C. Coovson, J. Hudc, Chem. a. Ind., 1960, 20.
122. F. Piacenti, P. P. Neggiani, F. Calderazzo, Atti Soc. Toscana Sci Nat. Pisa, Proc. Verbal mem. Ser., B69, 1, 42 (1962).
123. F. Piacenti, C. Cioni, Там же, B69, 1, 2i (1962).
124. F. Piacenti, M. Bianchi, R. Lazzaroni, Chim. e ind., 50, 318 (1968).
125. Ам. пат. 31368553 (1965), РЖХим., 1966, 10Н60.
126. В. Ю. Ганкин, Н. Я. Гордон, М. Г. Кацнельсон, Д. М. Рудковский, Ж. прикл. хим., 15, 1862 (1967).
127. В. Ю. Ганкин, М. Г. Кацнельсон, Д. М. Рудковский, Там же, 16, 2582 (1968).
128. Авт. свид. СССР 186427; Бюлл. изобр., 1967, № 19.
129. A. Matsuda, H. Uchida, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 710 (1965).
130. Ам. пат. 3064040 (1962); РЖХим., 1964, 11Н34П.
131. S. Sourirajan, Adv. in Catalysis, 9, 618 (1957). Труды I Междунар. конгресса по катализу, ИЛ, М., 1960.
132. S. K. Bhattacharyya, Actes du 2-me Congrès international de Catalyse, Paris, II, 2401 (1961).
133. R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 85, 2013 (1963).
134. D. S. Breslow, R. F. Heck, Chem. a. Ind., 1960, 467.

135. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 750, 4438 (1960).
136. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **83**, 1097, 4023 (1961).
137. R. F. Heck, D. S. Breslow, Там же, **84**, 2499 (1962), **85**, 18, 1220, 2779 (1963).
138. P. Pino, R. Ercoli, F. Calderazzo, Chim. e ind., **37**, 783 (1955).
139. R. Ercoli, G. Signorini, E. Santambrogio, Там же, **42**, 587 (1960).
140. G. L. Karapinka, M. Orchin, J. Org. Chem., **26**, 11, 4187 (1961).
141. T. H. Coffield, J. Kozikowski, R. D. Closson, Там же, **22**, 598 (1957).
142. J. Takegami, Y. Watanabe, H. Masada, J. Okpda, K. Kubo, Ch. Yokokawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1495 (1966).
143. W. Reppe, H. Vetter, Lieb. Ann., **582**, 133 (1953).
144. D. Ewans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1968**, 3133.
145. Пат. ФРГ 1114796, 1114797 (1962); РЖХим., **1963**, 13Н31П, 13Н32П.
146. Пат. ФРГ 1124931 (1962); РЖХим., **1963**, 15Н9П.
147. N. v. Kutepow, H. Kindler, Angew. Chem., **72**, 802 (1960).
148. T. Matsuda, N. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **71**, 512 (1968).
149. Ю. И. Березина, П. А. Мошкин, Л. Л. Клинова, Хим. пром., **12**, 890 (1968).
150. T. A. Manuel, J. Org. Chem., **27**, 3941 (1962).
151. H. W. Sternberg, R. Markby, J. Wender, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6116 (1957).
152. A. Striegler, J. Weber, J. prakt. Chem., **29**, 281 (1965).
153. T. Susuki, J. Tsuji, Tetrahedron Letters, **1968**, 913.
154. Ам. пат. 3065242 (1962); С. А., **58**, 8912 (1963).
155. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, Tetrahedron Letters, **1963**, 1061, 1437.
156. Англ. пат. 966481 (1964); РЖХим., **1966**, 5Л206П.
157. Пат. ФРГ 1237116 (1964); С. А., **68**, 21550 (1968).
158. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4851 (1964).
159. Нидерл. пат. 6409121 (1965); С. А., **63**, 14726 (1965).
160. K. Bittler, N. v. Kutepow, D. Neubauer, Angew. Chem., **80**, 352 (1968).
161. J. Tsuji, J. Kiji, J. Imamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4350 (1964).
162. Ам. пат. 3040090 (1962); С. А., **57**, 16407 (1962).
163. B. L. Shaw, Chem. a. Ind., **1962**, 1190.
164. J. Tsuji, Юки Госей Кагаку Дзасси, **22**, 884 (1964).
165. J. Tsuji, K. Ohno, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3452 (1966); **90**, 94, 99 (1968).
166. J. Tsuji, K. Ohno, Tetrahedron Letters, **1965**, 3969, Adv. Chem. Ser., **1968**, № 70, 155.
167. J. Tsuji, K. Ohno, T. Kajimoto, Tetrahedron Letters, **1965**, 4565.
168. G. Booth, J. Chatt, Proc. Chem. Soc., **1961**, 67.
169. A. Sacco, R. Ugo, J. Chem. Soc., **1964**, 3274.
170. L. Vaska, J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc., **84**, 679 (1962).
171. G. Booth, J. Chatt, J. Chem. Soc., **1966**, 634.
172. C. D. Cook, C. S. Jauhal, Canad. J. Chem., **45**, 301 (1967).
173. G. Calvin, G. S. Coates, J. Chem. Soc., **1960**, 2008.
174. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4075 (1965).
175. L. Vaska, Там же, **86**, 1943 (1964).
176. J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, Там же, **1964**, 3466.
177. J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1959**, 4020.
178. Ам. пат. 3397225, 3397226 (1968); РЖХим., **1969**, 22Н86П, 23Н89П.
179. T. Inoue, Sh. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3525 (1965).
180. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Кинетика и катализ, **8**, 1240 (1967).
181. H. Koch, Brennst.-Chem., **36**, 321 (1955).
182. H. Koch, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **1967**, № 7, 394.
183. K. E. Moeller, Brennst.-Chem., **45**, 129 (1964).
184. M. Sasaki, K. Aomura, Ch. Otsuka, J. Fuel Soc. Japan, **48**, № 505, 286 (1969).
185. K. E. Moeller, Angew. Chem., **75**, 1122 (1963).
186. H. Koch, W. Haaf, Lieb. Ann., **618**, 251 (1958); **638**, 111 (1960).
187. H. Koch, W. Haaf, Angew. Chem., **70**, 311 (1958).
188. W. Haaf, Brennst.-Chem., **45**, 209 (1964).
189. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Авт. свид. СССР 114673 (1958); Бюлл. изобр., **1958**, № 8, 14.
190. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, ДАН, **120**, 323 (1958).
191. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, В кн. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Рефераты докладов и сообщений № 2. Секция органической химии и технологии, изд. АН СССР, М., 1959, стр. 113.
192. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдуc, К. Г. Рябова и И. В. Гусева, ЖОХ, **29**, 301, 4014 (1959).
193. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, О. Д. Стерлигов, ЖОХ, **30**, 3799 (1960).

194. К. В. Пузицкий, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, Я. Т. Эйдуc, Ж. прикл. хим., **34**, 366 (1961).
195. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдуc, К. Г. Рябова, ЖОХ, **31**, 1689 (1961).
196. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдуc, К. Г. Рябова, И. В. Гусева, ДАН, **128**, 555 (1959).
197. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, ЖОХ, **31**, 1324 (1961).
198. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Нефтехимия, **1**, 82 (1961).
199. Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, ЖОХ, **33**, 3283 (1963).
200. Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Там же, **35**, 120 (1965).
201. Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Там же, **34**, 3697 (1964).
202. Я. Т. Эйдуc, М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Сб. 2. ЖОХ, Пробл. орг. синтеза, Изд. АН СССР, 1965, 5.
203. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **18**, 487 (1965).
204. Т. А. Каал, М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, ЖОрХ, **1**, 1177 (1965).
205. М. П. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдуc, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **18**, 578 (1965).
206. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, ЖОрХ, **1**, 1777 (1965).
207. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, ЖОрХ, **1**, 1783 (1965).
208. Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, М. Б. Ордян, Б. К. Исфедов, Сб. 2. ЖОХ. Проблемы орг. синтеза, Изд. АН СССР, 14 (1965).
209. М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдуc, Сб. 2. ЖОХ, Пробл. орг. синтеза, Изд. АН СССР, 1965, 10.
210. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, М. А. Каневская, Л. И. Шокина, Арм. хим. ж., **19**, 280 (1966).
211. Я. Т. Эйдуc, М. Б. Ордян, Л. И. Шокина, М. А. Каневская, ЖОрХ, **2**, 266 (1966).
212. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Т. А. Каал, ЖОрХ, **1**, 880 (1965).
213. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Арм. хим. ж., **20**, 34 (1967).
214. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдуc, Там же, **19**, 765 (1966).
215. Пат. ФРГ 972291 (1959); РЖХим., **1961**, 4Л164.
216. Ам. пат. 3056829 (1962); С. А., **58**, 4430 (1963).
217. Ам. пат. 3061621 (1962); С. А., **58**, 4430 (1963).
218. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, ЖОрХ, **4**, 36 (1968).
219. Я. Т. Эйдуc, С. Д. Пирожков, К. В. Пузицкий, ЖОрХ, **4**, 376 (1968).
220. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, Нефтехимия, **8**, 343 (1968).
221. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, ЖОрХ, **4**, 580 (1968).
222. Я. Т. Эйдуc, С. Д. Пирожков, К. В. Пузицкий, Там же, **4**, 1214 (1968).
223. Ам. пат. 3036124 (1962); С. А., **57**, 13620 (1962).
224. В. S. Fridman, S. M. Cotton, J. Org. Chem., **26**, 3751 (1961).
225. Ам. пат. 2975199 (1961); РЖХим., **1962**, 8Л175.
226. Ам. пат. 3005846 (1962); С. А., **56**, 4623 (1962).
227. Ам. пат. 3052698 (1962); С. А., **58**, 453 (1963).
228. Пат. ФРГ 973077 (1959); РЖХим., **1961**, 18Л154.
229. Англ. пат. 908497 (1962); С. А., **58**, 4429 (1963).
230. Англ. пат. 873738 (1959); С. А., **56**, 3359 (1962).
231. Англ. пат. 871278 (1961); С. А., **56**, 2334 (1962).
232. Пат. ФРГ 1256641 (1968); РЖХим., **1969**, 15Н44.
233. Ам. пат. 3349107 (1967); РЖХим., **1969**, 6Н57.
234. К. E. Moeller, Brennst.-Chem., **47**, 10 (1966).
235. Пат. ФРГ 1064941 (1959); С. А., **55**, 10322 (1961).
236. Пат. ФРГ 1095802 (1961); РЖХим., **1962**, 20Л34.
237. Ян Юн Бин, К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдуc, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 424.

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