

УДК 547.281 : 547.313

**КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПОЛИНПРЕДЕЛЬНЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ, НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ  
СПИРТОВ И ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ**

**Я. Т. Эйдус, А. Л. Лапидус, К. В. Пузицкий, Б. К. Неведов**

В обзоре рассмотрены каталитические реакции карбонилирования различных дву- и полинепредельных углеводородов, спиртов и галоидопроизводных окисью углерода в присутствии комплексов металлов VIII группы периодической системы и кислотных катализаторов.

Библиография — 200 наименований.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	442
II. Карбонилирование дву- и полинепредельных углеводородов	442
III. Карбонилирование спиртов	451
IV. Карбонилирование галоидопроизводных	457

**I. ВВЕДЕНИЕ**

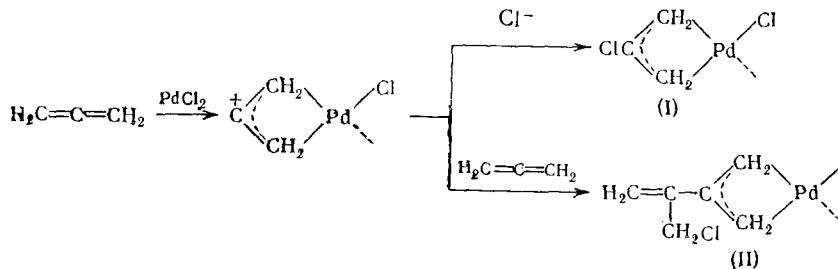
Наряду с реакциями карбонилирования окисью углерода ненасыщенных углеводородов с одной кратной связью<sup>1</sup> интенсивно исследуются аналогичные реакции полинепредельных углеводородов, а также различных спиртов и галоидопроизводных. Эти реакции происходят в условиях гомогенного катализа в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы (преимущественно комплексов). Карбонилирование насыщенных спиртов и полиенов с отдаленными друг от друга двойными связями происходит в условиях кислотного катализа. В обзоре рассматриваются эти реакции, за исключением реакций гидроформилирования, широко освещенных в литературе.

**II. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ДВУ- И ПОЛИНПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

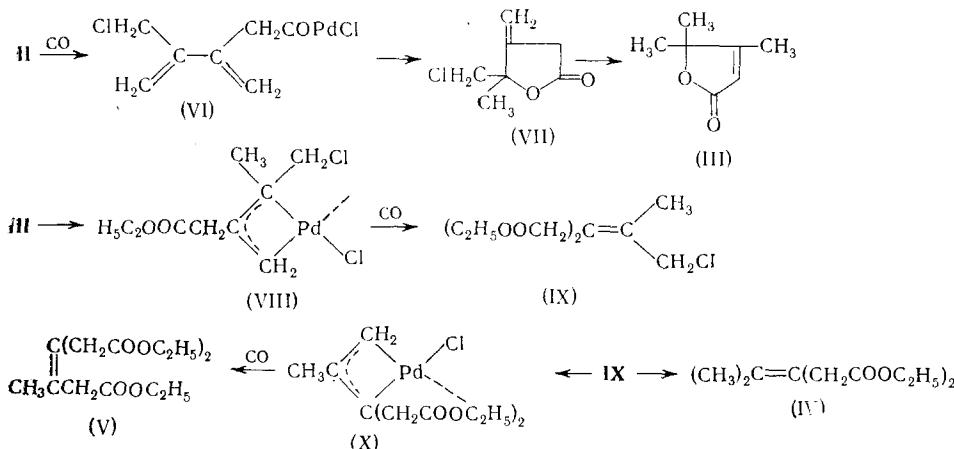
**1. Реакции в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы**

а. *Енины и диины*. Винилацетилен карбонилируется при помощи  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  труднее, чем углеводороды с одной лишь тройной связью. При этом образуется в основном циклический димер  $\alpha$ -венилакриловой кислоты<sup>2</sup>. Реакция ускоряется добавкой пиридина<sup>3, 4</sup>. Карбонилировать диацетилен не удалось<sup>5</sup>.

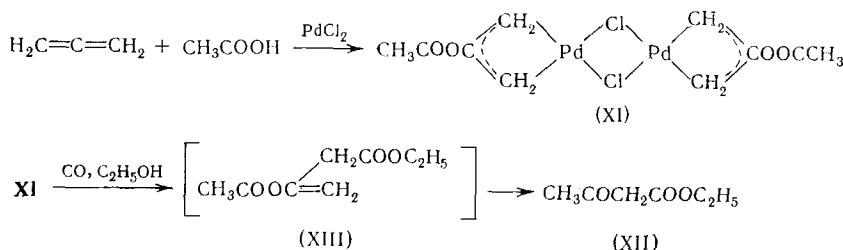
б. *Диены и полиены*. Аллен с  $\text{PdCl}_2$  образует в бензольном растворе комплекс (I), а в метанольном — комплекс (II)<sup>6-8</sup>:



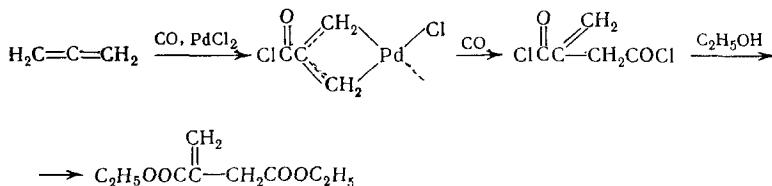
Исследовано образование производных  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных кислот из  $\pi$ -аллильных комплексов палладия<sup>9-12</sup>. При 100° и давлении CO 100—110 atm из комплекса (I) в спиртовой среде образуется эфир 3-хлорбутен-3-овой кислоты<sup>13</sup>, а из комплекса (II)— $\gamma$ -лактон 4-окси-3,4-диметилпентен-2-овой кислоты (III), ненасыщенный диэфир 3-изопропиленглутаровой кислоты (IV) и триэфир (V):



Промежуточно образуются соединения (VI) — (X). Карбонилированием аллена в присутствии  $PdCl_2$  и карбоксилат-иона (в растворе хлорпалладата и ацетата натрия в уксусной кислоте) при комнатной температуре получают ди- $\mu$ -хлор-бис-(2-ацетокси- $\pi$ -аллил) дипалладиевый комплекс (XI), а из комплекса (XI) в бензole при  $100^\circ$  и давлении  $CO$  100 atm — соединение (XII), вероятно с промежуточным образованием XIII:



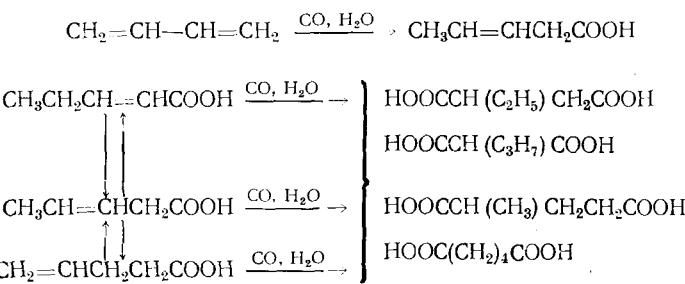
Из аллена и СО в этаноле получен с низким выходом эфир итаконовой кислоты<sup>13</sup>:



В присутствии малых количеств  $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$  или  $\text{RuCl}_3$  в метаноле при  $150^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  900 атм аллен превращен в метиловый эфир метакриловой кислоты (18%) и диметиловый эфир *α,α*-диметил-*α*-метилен-глутаровой (23%) кислот, а при добавке пиридина — в метиловые эфиры метакриловой и 1,3,4- trimетилциклогексен-3-карбоновой кислот.

В водной среде образуются метакриловая кислота или лактоны 3-окси- и 4-окси-1,3,4- trimетилциклогексанкарбоновых кислот (при 700—1000 атм) <sup>14</sup>.

Бутадиен при карбонилировании с промежуточным образованием винилциклогексена дает смесь дикарбоновых кислот <sup>15</sup>. Рудковский с сотр. <sup>16—21</sup> получили из бутадиена, CO и H<sub>2</sub>O в присутствии Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> при 160—200° и 250 атм пентен-3-овую кислоту и продукты ее (и ее изомеров) карбонилирования — ненасыщенные C<sub>6</sub>-дикарбоновые кислоты:



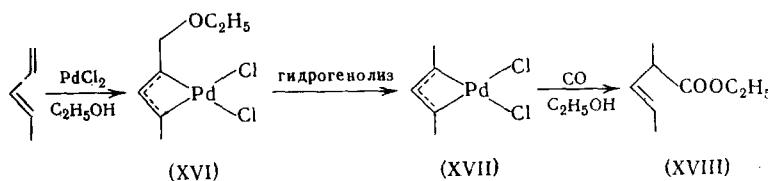
с примесью валериановой кислоты. Этот процесс осуществлен благодаря добавке пиридина, который реагирует с ненасыщенными ацилкарбонилами и тем самым предотвращает побочные реакции <sup>22, 23</sup>. В отличие от α,α'-дипиридила использование γ,γ'-дипиридила в качестве растворителя способствовало повышению выхода продуктов реакции <sup>24, 25</sup>.

Наилучший катализатор реакции в растворе пиридина — карбонил Co. Карбонилы Rh и Ir обладают более низкой активностью и селективностью. Карбонил Fe малоактивен, а карбонил Ni вовсе не активен. Селективность (по пентен-3-овой кислоте) падает в ряду Co>Rh>Ir <sup>20</sup>. При соединение элементов H—COOH может идти также в положение 1,2 с образованием пентен-4-овой и 2-метилбутен-3-овой кислот. Последняя изомеризуется в 2-метилбутен-2-овую и 2-этилпропеновую кислоты <sup>16</sup>. Скорости реакции образования пентен-3-овой кислоты (выход до 95%) и C<sub>6</sub>-дикарбоновых кислот (до 65%) прямо пропорциональны концентрации катализатора и бутадиена, уменьшаются с ростом концентрации H<sub>2</sub>O и проходят через максимум с повышением концентрации пиридина и давления CO <sup>21</sup>. Реакционная способность диенов уменьшается в ряду: бутадиен-1,3; изопрен>гексадиен-1,5>пиперилен; гексадиен 2,4>2,3-диметилбутадиен-1,3. В условиях реакции быстро происходит *цик-транс*-изомеризация диена, однако геометрическая конфигурация диена существенно не влияет на скорость реакции. Пиперилен побочно гидрируется в пентан <sup>17</sup>. Карбонилирование бутадиена в присутствии Pd-катализаторов, например Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl идет при температуре ~120° с образованием пентен-2-овой кислоты <sup>26—28</sup>. Родиевые катализаторы в отсутствие пиридина способствуют образованию ненасыщенных эфиров из сопряженных диенов <sup>29</sup>.

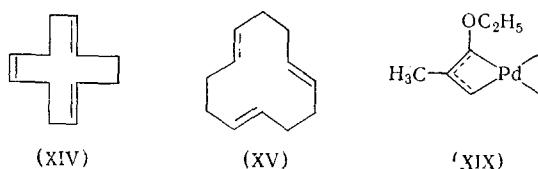
Из CO и *цик-транс-транс*- или *транс-транс-транс*-форм циклододекатриена-1,5,9 (XIV) и (XV) в присутствии тонкодисперсного металла, соли или карбонила (Ni или Co) получены циклододеканкарбоновая кислота или (в метаноле) ее эфир с выходом 60%, а также циклододекадиен, циклододецен и циклододецилкарбинол <sup>30</sup>.

Карбонилирование пиперилена в растворе этанола под действием малых количеств PdCl<sub>2</sub> при 110° и 120 атм идет через этокси-*п-аллильный* (XVI) и симметричный (XVII) комплексы с образованием эфира

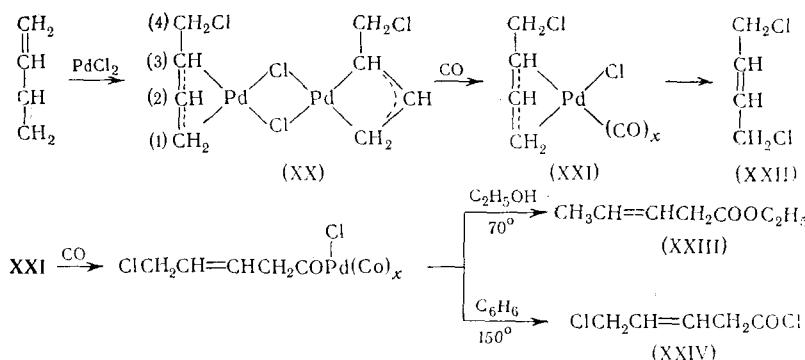
(XVIII) 31:



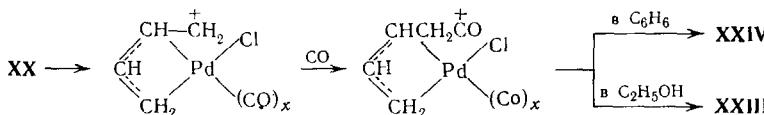
Представление о промежуточном образовании комплекса (XVI) основано на данных<sup>32</sup> о том, что карбонилирование бутадиена и изопрена идет через комплекс (XIX), который претерпевает гидрогенолиз, на что



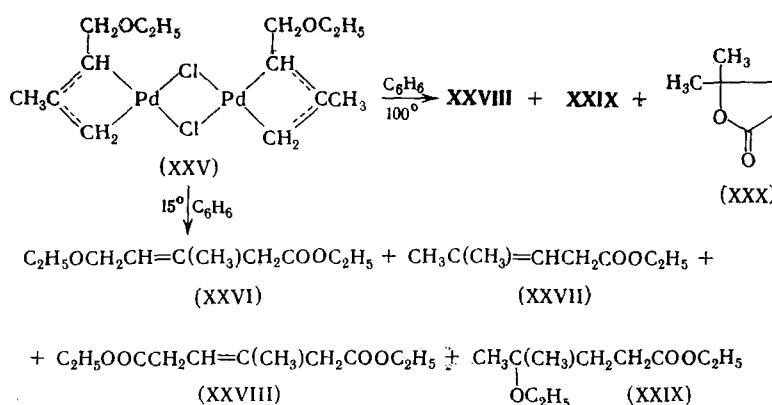
указывает получение эфиров пентен-3-овой и 4-метилпентен-3-овой кислот. В присутствии  $PdCl_2$  в зависимости от условий реакции образуются разные производные ненасыщенных кислот в соответствии с двумя направлениями атаки CO на промежуточный комплекс:



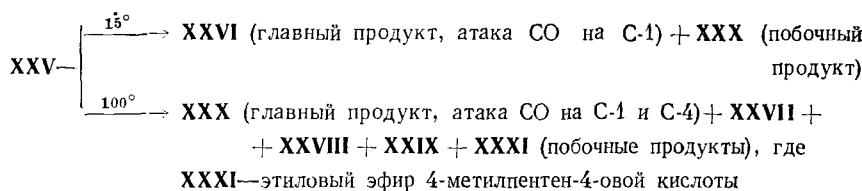
При реакции в бензole отношение выходов **XXII** : **XXIV** = 3 : 2, а в этаноле 1 : 2. Соединение (XXIII) образуется при атаке CO на атом C-1 с последующим гидрогенолизом и отщеплением Cl от атома C-4. Возможна также атака CO на C-4 с гидрогенолизом при C-1. Продукт (XXIV) может образоваться при атаке CO на атом C-4 с возникновением промежуточного иона карбония и атакой хлора на атом C-1<sup>32</sup>.



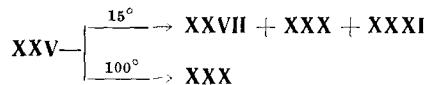
При реакции с изопреном атака CO по атомам C-1 или C-4 приводит к образованию разных продуктов:



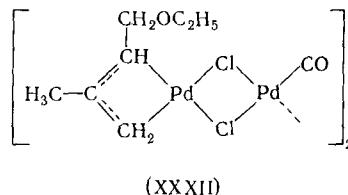
В комплексе (XXV) этоксигруппа у C-4 легко отщепляется, как и хлор у **XX**, с образованием иона карбония. В бензоле образуется смесь хлорангидридов и сложных эфиров главным образом в результате атаки CO на атом C-1 при комнатной и на атомы C-1 и C-4 при повышенной температуре. При комнатной температуре **XXVI** — основной продукт, а **XXVII** и **XXVIII** — побочные. При 100° главный продукт — **XXVIII**, побочные — **XXIX** и **XXX** ( $\gamma,\gamma$ -диметилбутиrolактон). В этаноле реакция идет следующим образом:



При введении  $\text{HCl}$  в реакционную среду при комнатной температуре происходит атака  $\text{CO}$  по атому  $\text{C-4}$  и гидрогенолиз:

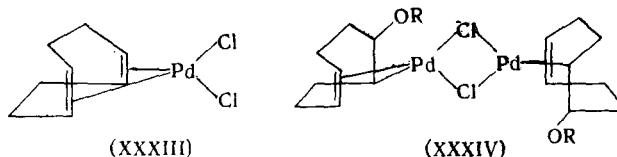


При комнатной температуре в бензole и спирте образуется новый комплекс (XXXI) <sup>33</sup>:

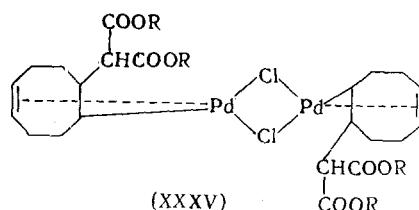


Металлический Pd активен только в присутствии HCl. Реакция 1,5-циклооктадиена идет с промежуточным образованием комплекса (XXXIII), который удалось выделить. Продукты реакции — моноэфир и смесь диэфиров, причем возможно избирательное образование моноэфира. Карбонилирование XXXIII приводит к эфирам циклооктен-4-карбоновой и 1,4- и 1,5-циклооктандикарбоновых кислот. Полученный действием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на XXXIII в спирте  $^{34}$  биядерный мостиковый комплекс (XXXIV) при реакции с CO в бензole при  $60^\circ$  превращается в эфир 8-

метоксициклооктен-4-карбоновой кислоты<sup>35</sup>:



Циклооктадиен-1,3 дает эфир циклооктен-2-карбоновой кислоты с низким выходом. При обработке **XXXIII** избытком этилового эфира малоновой кислоты в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получен комплекс (**XXXV**)<sup>36</sup>:

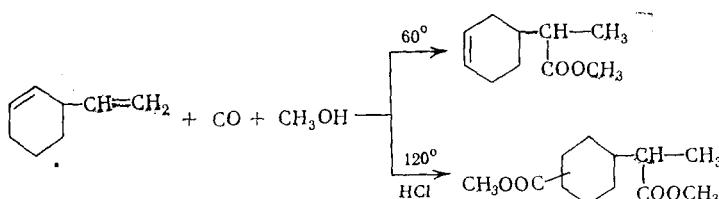


Циклододекатриен-1,5,9 образует моно- и диэфиры без размыкания цикла. Триэфиры не обнаружены<sup>37</sup>.

В присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  при  $165^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  70 *атм* получаются циклические кетоны: из гексадиена-1,5—2,5-диметилцикlopентанон (35%) и 2,5-диметилцикlopентенон-2 (6%); из пентадиена-1,4—2-метилцикlopентанон; из гептадиена-1,6—2-метил-5-этилцикlopентанон<sup>38</sup>.

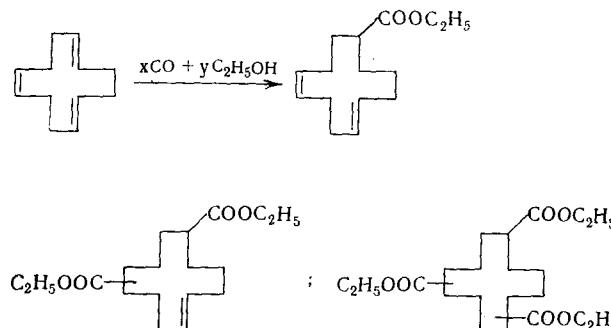
Галогениды и хелатные соединения металлов VIII группы, в частности ацетилацетонат  $Ru^{III}$ , катализируют реакции диолефинов, CO и  $H_2O$  в среде пиридинина с образованием насыщенных одноатомных спиртов. Из бутадиена получены амиловый и изоамиловый спирты, из гексадиена-1,5 — гептанол-1, гептаналь-1 и дигексенилкетон <sup>39,40</sup>.

Комплексные соединения Pd, Pt и Ni, с такими лигандами, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , третичные амины, арсины, фосфины, органические сульфиды, сульфоны или фосфаты в избытке спирта — активные катализаторы карбонилирования сопряженных диенов в среде спирта или фенола при  $200^\circ$  и давлении CO до 2000 atm с образованием сложных эфиров<sup>41</sup>. В присутствии комплексов общей формулы  $\text{L}_m\text{PdX}_n$ , где L — лиганд, например, фосфин, натрил, амин, олефин; X — кислотный остаток,  $m+n=3-4$ , карбонилируются неустойчивые полиены. Наибольшая катализическая активность наблюдается при  $\text{X}=\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . Каталитическая активность этих комплексов проявляется даже при концентрациях 0,05% и менее при  $50-140^\circ$  и 300—700 atm<sup>42</sup>. Реакция винилциклогексена, катализируемая комплексами Pd, протекает по схеме<sup>42</sup>:



Карбонилирование ряда полиенов удалось осуществить практически без побочных реакций. Из циклододекатриена-1,5,9 получаются моно-,

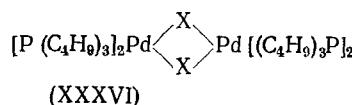
ди- и триэфиры с выходом до 90% на прореагировавший триен<sup>37, 42</sup>:



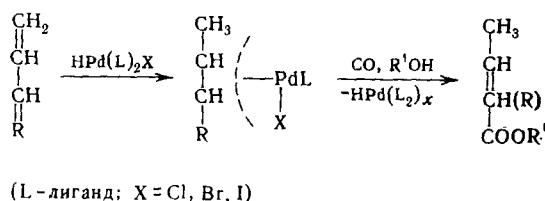
Реакцию применяют в промышленности для синтеза 1,3-тридекалактама<sup>42, 43</sup>. Комплекс ди- $\mu$ -хлор-ди- $\pi$ -кротилдипалладия при карбонилировании превращается в пентен-3-овую кислоту<sup>44</sup>.

Из бутадиена и CO в присутствии карбонилов Rh и HCl получаются с невысокими выходами  $\alpha$ -метилбутиrolактон и 1,3-дихлорбутан<sup>45</sup>, а в присутствии карбонилов Rh<sup>46</sup> или PdCl<sub>2</sub><sup>32, 47</sup> в среде спирта — эфиры пентен-3-овой кислоты. Олефины легко реагируют с PdCl<sub>2</sub> с образованием  $\pi$ -комплексов или  $\pi$ -аллильных комплексов<sup>48</sup>. Бутадиен-1,3 и PdCl<sub>2</sub> дают 1-(хлорметил)- $\pi$ -аллилдипалладийхлорид<sup>33</sup>. Комплекс PdCl<sub>2</sub> с бутадиеном под действием CO в бензоле при 20° и 50 atm превращается в хлорангидрид 5-хлорпентен-3-овой кислоты и 1,4-дихлорбутен-2, а в среде спирта при том же давлении и 70° — в этиловый эфир пентен-3-овой кислоты и 1,4-дихлорбутен-2<sup>47</sup>.

Комплексы Pd обладают различной катализитической активностью<sup>49</sup>. Хлор- или бромпальладаты натрия позволяют получать эфиры пентен-3-овой кислоты из бутадиена при 70° и 1000 atm с выходом лишь 1—2%, а иодпальладаты натрия — 35—40%. Модифицирование катализатора добавкой (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P повышает катализитическую активность и делает катализатор термически стойким до 150°. Выход эфиров повышается в случае PdI<sub>2</sub> до 68%, а в случае PdCl<sub>2</sub> — до 20%. Наиболее активным оказался мостиковый Pd-комплекс (XXXVI):



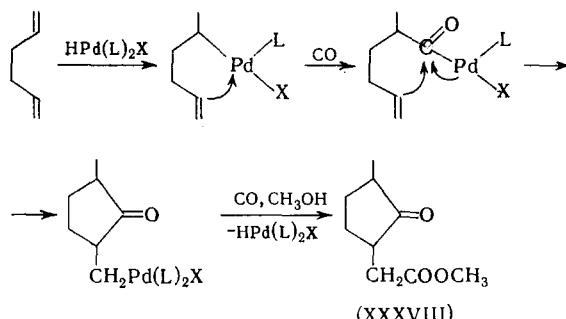
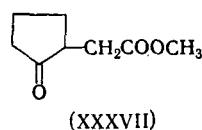
Эфиры  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных кислот получают из сопряженных диенов по общей схеме:



(L — лиганд; X = Cl, Br, I)

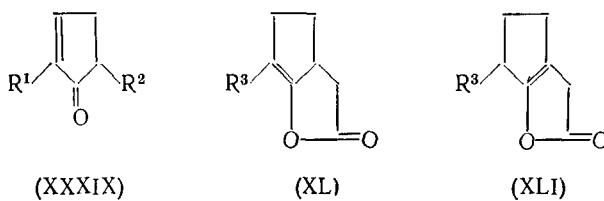
Пентадиен-1,3 дает метиловый эфир 2-метилпентен-3-овой кислоты (выход 34%), циклопентадиен — циклопентенкарбоновой-2 (70%), 2,3-диметилбутадиен-1,3 — 3,4-диметилпентен-3-овой (50%), изопрен — 3-метилпентен-3-овой (15%), 4-метилпентен-3-овой (38%) и 4-метилпентен-4-овой (10%) кислот. Несопряженные диены реагируют с CO и CH<sub>3</sub>OH в

присутствии  $\text{PdI}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$  при  $150^\circ$  и  $1000\text{ atm}$  быстрее, чем сопряженные, с образованием ненасыщенных моноэфиров и насыщенных диэфиров<sup>50</sup>. Циклооктадиен-1,5 превращается в метиловый эфир циклооктенкарбоновой-5-кислоты (45%) и диметиловый эфир насыщенной дикарбоновой кислоты (30%); циклооктадиен-1,3 — в моноэфир (14%) и диэфир (3%). Из  $\alpha,\omega$ -диенов образуются наряду с ненасыщенными моноэфирами и насыщенными диэфирами также соединения с кетонной группой: из пентадиена-1,4 — циклический  $\gamma$ -кетоэфир (XXXVII) (10%), из гексадиена-1,5 — соединение (XXXVIII) (50%):



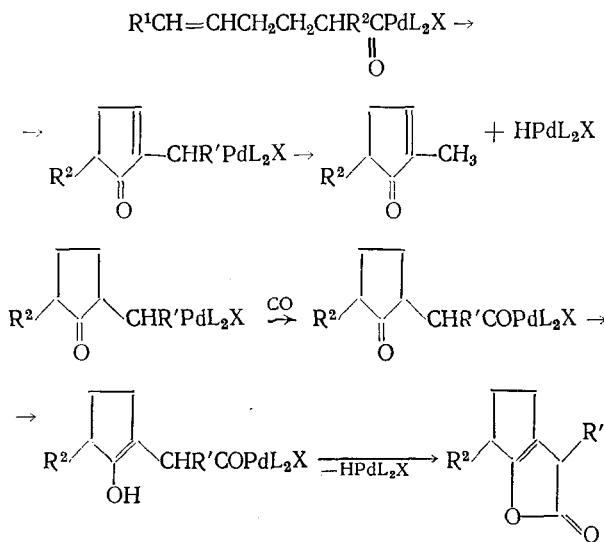
Гептадиен-1,6 дает лишь следы кетонных продуктов. Добавка  $\rho$ -толуолсульфокислоты к Pd-комплексу позволяет снизить давление с 1000 до 250 atm и повысить скорость реакции, а добавка основания, например  $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$  снижает скорость реакции<sup>50</sup>. В присутствии 1%  $\text{PdI}_2 \cdot [(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$  из циклооктадиена-1,5 в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) (150°, 1000 atm) получен бицикло-[3,3,1]-нонен-2-он-9<sup>51</sup>, а в присутствии  $\text{PdCl}_2$  при 100° и 100 atm — эфиры циклооктен-4-карбоновой и циклооктандикарбоновой кислот<sup>35,52</sup>.

$\alpha, \omega$ -Диены в ТГФ превращаются в присутствии  $\text{PdI}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$  при  $200^\circ$  и  $900$  атм в ненасыщенные кетоны и лактоны: пентадиен-1,4- в 2-метилцикlopентен-2-он (XXXIX,  $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ) и смесь ненасыщенных лактонов (XL, XLI,  $\text{R}^1=\text{R}^3$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$ ); гексадиен-1,5 — в 2,5-диметилцикlopентен-2-он (XXXIX,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ ) и енлактоны (XL и XLI,  $\text{R}^3=\text{CH}_3$ ); гептадиен-1,6 — в 5-этил-2-метилцикlopентен-2-он (XXXIX,  $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_3$ ).



Вероятно, перед карбонилированием гептадиен-1,6 изомеризуется в гептадиен-1,5. Присоединение одной молекулы  $\text{CO}$  к диенам-1,4 и 1,5 при-

водит к ненасыщенным циклическим кетонам, а двух молекул СО к ненасыщенным лактонам<sup>53</sup>. Реакция идет по схеме:



Из циклооктадиена-1,5 в присутствии  $\text{H}_2$  и ацетата  $\text{Ni}$  при  $270^\circ$  и давлении  $\text{CO}$  300 атм получают с хорошим выходом циклооктанкарбоновую кислоту<sup>54</sup>.

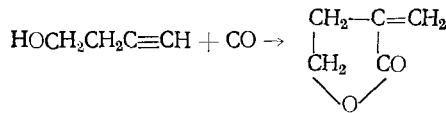
## 2. Реакции в присутствии кислотных катализаторов

Низшие диолефины при действии сильных минеральных кислот быстро полимеризуются и поэтому не применяются для синтеза дикарбоновых кислот. Эти кислоты образуются лишь из таких разветвленных диолефинов, у которых двойные связи разделены по крайней мере 5—8-ю атомами углерода. Из 2,5-диметилгексадиена-1,5 в присутствии  $H_2SO_4$  с применением  $HCOOH$  в качестве карбонилирующего агента при атмосферном давлении и комнатной температуре получена *a,a,a,a*-тетраметиладипиновая кислота с выходом 2—3% наряду с монокарбоновыми кислотами (20—40%), такими, как 2,5-триметилкапроновая, димерная кислота  $C_{17}$  и 1,2,4-триметилцикlopентанкарбоновая кислота, а также с нейтральными продуктами — эфирами, лактонами, углеводородами и 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофураном. Из 2,11-диметилдодекадиена-1,11 образуется 2,11-диметилдодекандикарбоновая кислота (30%)<sup>55</sup>. Циклические полиены, циклододекадиен-1,5 или циклододекатриен-1,5,9 дают ожидаемые ди- и трикарбоновые кислоты. Происходит трансаннулярная реакция с гидридным смещением, в результате которой образуются трициклические системы, которые соединяются с  $CO$ , образуя карбоновые кислоты с карбоксильной группой при атоме углерода, расположенным у мостика. Из циклододекадиена-1,5 образуется смесь *цис*- и *транс*-декалинкарбоновых кислот; из циклододекатриена-1,5,9 — смесь изомеров пергидроаценафтенкарбоновых кислот. Диены с изолированными двойными связями с тем же катализатором в аналогичных условиях карбоксилируются с образованием дикарбоновых кислот с низким выходом и только в случае, если кратные связи разделены 7-9-ю атомами углерода<sup>56</sup>.

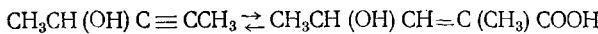
## III. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ

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

*а. Ацетиленовые спирты.* При карбонилировании соединений ацетиленового ряда карбоксильная группа появляется у атома углерода, связанного с заместителями определенного типа (А), «притягивающими» CO. К ним относятся, например, алкил, арил,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{R})-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ . Заместители типа Б, «отталкивающие» CO, способствуют её присоединению к другому атому углерода при тройной связи. К ним относятся:  $-\text{H}$ ,  $-\text{CHROH}$ ,  $-\text{CR}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ . Если в соединении  $\text{XC}\equiv\text{CY}$  заместители X и Y принаследуют к типу А, то карбонилирование происходит быстро. Когда X относится к типу А, а Y к типу Б, реакция также идет достаточно быстро с образованием соединения  $\text{XC}(\text{COOH})=\text{CHY}$ . Если X и Y относятся к типу Б, реакция протекает медленно, и только после длительного нагревания образуются с низким выходом ненасыщенные карбоновые кислоты. Исключением является незамещенный ацетилен, который карбонилируется легко и гладко<sup>1</sup>. Ацетиленовые соединения с первичной или вторичной HO-группой дают непредельные оксикислоты, которые в условиях реакции часто полимеризуются или образуют лактоны. Этим путем синтезирован природный антибиотик  $\alpha$ -метиленбутирилактон<sup>4, 5, 57</sup>:



Из пропаргилового спирта и CO в этиловом спирте в присутствии стехиометрических количеств  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при  $55^\circ$  и атмосферном давлении получены  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$  (58%) и  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  (11%). Аналогично синтезированы метиловый, *n*-бутиловый и изобутиловый эфиры. С катализитическими количествами  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  реакция протекает при температурах  $85-145^\circ$  и давлениях 1,4—14 атм. Фиксированной температуре реакции соответствует максимальное давление, превышение которого на 10% приводит к прекращению реакции<sup>58</sup>. Вторичные  $\alpha, \beta$ -ацетиленовые карбинолы легко вступают в реакцию с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  с образованием непредельных кислот:



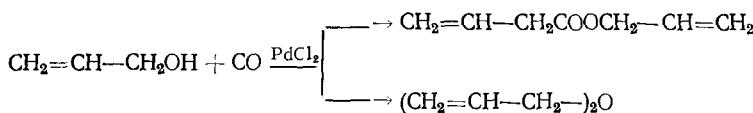
В аналогичных условиях со стехиометрическими количествами  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  третичные  $\alpha, \beta$ -ацетиленовые карбинолы, например диметилэтилкарбинол, в реакцию почти не вступают<sup>57</sup>, однако в безводном бутаноле с добавкой HCl этот карбинол дает при комнатной температуре и атмосферном давлении продукт, содержащий  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ <sup>59</sup>. Ацетат пропилэтилкарбинола в смеси этанола с уксусной кислотой легко реагирует с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при  $70^\circ$  с образованием  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$  (40%)<sup>59</sup>.

Ацетиленовые спирты и гликоли карбонилируются также в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . В промежуточных комплексах связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  перпендикулярна связи  $\text{Co}-\text{Co}$ <sup>60</sup>.

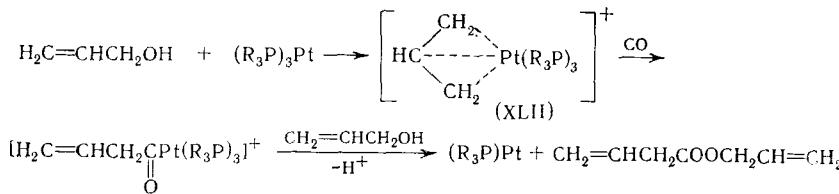
Пропаргиловый спирт в метанольном растворе HCl в присутствии малых количеств Pd/C при  $100^\circ$  и давлении CO 100 атм дает метиловые эфиры итаконовой (63%) и аконитовой (10%) кислот с примесью метилового эфира 2-метоксиметилакриловой кислоты. Аналогично реагируют замещенные пропаргиловые спирты<sup>61</sup>.

**б. Олефиновые спирты.** Алифатические 2,3- и 3,4-ненасыщенные спирты и их алкилзамещенные в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  или  $\text{RhCl}_3$  в бензole при  $200$ — $250^\circ$  и  $300$  атм реагируют с CO с образованием  $\gamma$ - или  $\delta$ -лактонов. Наибольший выход лактонов дают 2,2-дизамещенные первичные спирты. Первичные и вторичные 2,3- и 3,4-ненасыщенные спирты изомеризуются в условиях реакции в карбонильные соединения, причем альдегиды конденсируются по реакции Тищенко. Карбонилирование третичных 2,3- и 3,4-ненасыщенных спиртов происходит медленно и сопровождается дегидратацией. В присутствии  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  реакция идет медленнее, чем с  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ <sup>62</sup>. При давлении CO  $100$ — $300$  атм и  $100$ — $170^\circ$  в присутствии  $6$ — $10\%$   $\text{H}_2$  с катализатором  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  из аллилового спирта получается  $\gamma$ -бутиrolактон с выходом  $60\%$ . Добавка пиридина ускоряет реакцию, а использование ацетонитрила и его производных в качестве растворителей способствует росту скорости и избирательности<sup>63—65</sup>.

Особенность Pd-катализаторов в реакции карбонилирования аллиловых спиртов выражается в том, что при этом может сохраняться кратная связь и образоваться сложный эфир  $\beta$ -ненасыщенной кислоты<sup>42, 66</sup>. Аллиловые спирты в этаноле в присутствии  $\text{PdCl}_2$  при  $80$ — $120^\circ$  и  $100$  атм дают этиловые эфиры  $\beta, \gamma$ -ненасыщенных карбоновых кислот. В отсутствие растворителя реакция идет по схеме:



Замещенные аллиловые спирты, например, бутен-2-ол-1 и бутен-3-ол-1, в тех же условиях превращаются в один и тот же этиловый эфир пентен-3-овой кислоты<sup>67</sup>. Аллиловый спирт реагирует с CO в присутствии  $[(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3\text{P}]_3\text{Pt}$  с образованием, в основном, аллилового эфира кротоновой кислоты, в который изомеризуется образующийся сначала эфир винилуксусной кислоты:

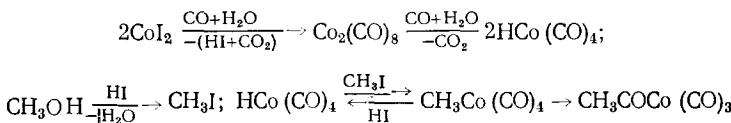


$\pi$ -Аллильный комплекс (XLII) образуется при  $1000$  атм и  $200^\circ$  из аллилового спирта и катализатора<sup>68</sup>.

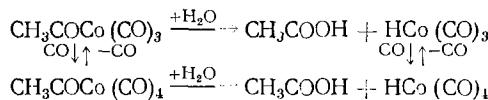
Взаимодействием аллиловых спиртов с CO в присутствии ацетилена, спирта,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{HCl}$  получаются диеновые кислоты с промежуточным образованием аллилгалогенидов<sup>69, 70</sup>.

**в. Насыщенные спирты.** Результаты более ранних исследований карбонилирования насыщенных спиртов с применением катализаторов на основе металлов VIII группы приведены в работе<sup>71</sup>. В настоящее время большое практическое значение приобрело карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ . Для этой реакции наиболее эффективным катализатором является ацетат Co, модифицированный KI. Реакцию проводят с  $0,1\%$ -ной добавкой катализатора при давлении выше  $300$  атм, температуре  $220$ — $260^\circ$  и содержании воды в метаноле  $30$ — $70$  мол %<sup>72, 73</sup>. Конверсия метанола в кислоту составляет  $50$ — $80\%$  при содержании  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в продуктах реакции  $40$ — $60\%$ . Процесс идет через промежуточное образование метилацетата<sup>72</sup>.

причем константа скорости реакции пропорциональна  $[CO]^2$ , а ее зависимость от температуры (по Аррениусу) не линейна<sup>74</sup>. Реакция также осуществлена в непрерывном процессе при 200° и 400 атм при составе исходной смеси (мол. %):  $CH_3OH$ —47,5;  $H_2O$ —50,0 и  $CH_3COOH$ —2,5 и конверсии метанола 60,5%<sup>75</sup>. Замена  $KI$  на  $I_2$  неблагоприятно сказывается на активности катализатора<sup>76</sup>. Спектральным методом показано, что при избытке ионов  $I^-$  большая часть  $Co^{II}$  образует вместо карбонилов тетраэдрический комплексный ион  $[Co(OOCCH_3)_{4-n}I_n]^{2-}$ , где  $n=1-4$ . Содержание этого иона возрастает с течением реакции. Добавка  $CH_3COOK$  влияет на направление реакции. При отношении  $CH_3COOK : Co^{II} = 1-2$  скорость реакции максимальна, а образование  $CH_3OCH_3$  тормозится; если же это отношение равно 4, то реакция не идет. Добавка  $CH_3COOK$  ускоряет образование карбонила  $Co^{77}$ . Аналогично влияют и ацетаты лития, натрия, магния и марганца, пропионат калия, бензоат натрия<sup>78</sup>. Производительность катализатора составляет 0,1—0,2 кг/л·час<sup>77</sup>. При достаточном количестве воды побочно образующиеся  $CH_3COOCH_3$  и  $CH_3OCH_3$  гидролизуются с образованием  $CH_3OH$ <sup>79</sup>. Селективным катализатором также является ацетат никеля, модифицированный  $I_2$ <sup>80</sup>. Предложена следующая схема реакции:



Уксусная кислота может далее образоваться двумя путями:



В 1964 г. в ФРГ пущена в эксплуатацию установка производительностью 1000 т уксусной кислоты в месяц<sup>79</sup>. В США и ФРГ по этому способу работает несколько больших заводов<sup>81-83</sup>. При 250—260° и 650—700 атм с применением  $CoI_2$  получают уксусную кислоту с выходом 90% в расчете на метанол и 70%—в расчете на  $CO$ . В присутствии  $Co(OOCCH_3)_2$  и иодидов натрия, калия, лития, кальция при концентрации катализатора 1—20 мол. %, температуре 180—220° и давлении 300—500 атм реакцией метанола со смесью  $CO : H_2$  (1,5 : 1) получают эфиры уксусной кислоты (40—60%), ацетальдегид и продукт его гидрирования—этанол<sup>84</sup>.

Для карбонилирования метанола в условиях гомогенной реакции применяют  $Rh$ - и  $Ig$ -катализаторы, например,  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ ,  $RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ ,  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ ,  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Ir_4(CO)_2$ ,  $IrCl(CO) \cdot [P(C_6H_5)_3]_2$ , модифицированные галогенидами и галогенами ( $I_2$ ,  $HI$ ,  $CaI_2$  в растворе бензола, воды, метанола, нитробензола, уксусной кислоты)<sup>85</sup>. Эти катализаторы активны при 175—250° и низком давлении, даже ниже атмосферного, причем селективность достигает 99%.

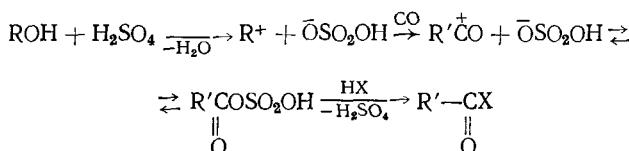
В присутствии катализатора  $Rh_2O_3/C$ , модифицированного  $CH_3I$  или  $HI$ , в условиях гетерогенного катализа при 1—15 атм конверсия метанола в уксусную кислоту и ее метиловый эфир составляет 93%<sup>86</sup>.

Карбонилированием спиртов в присутствии  $\alpha$ -окисей и карбонилов  $Co$ ,  $Rh$  и  $Ig$  при  $\sim 300$  атм и 120—250° синтезированы<sup>87</sup> сложные эфиры окси-карбоновых кислот с выходом до 97%.

## 2. Реакции в присутствии кислотных и основных катализаторов

Более ранние данные о карбонилировании спиртов в присутствии катализаторов кислотного и основного характера рассмотрены в работе<sup>71</sup>.

Карбонилирование насыщенных спиртов при давлении  $\text{CO}$  50—90 *атм* и 15—70° осуществляется в присутствии 96—98%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в две стадии<sup>88</sup>. На первой стадии взаимодействуют исходный спирт,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем предполагается образование ацилсерных кислот, находящихся в равновесии с ионами ацилия и гидросульфата. На второй стадии в реакционную смесь добавляют воду или спирт, в результате чего образуются карбоновые кислоты или их сложные эфиры в смеси с малыми количествами свободных карбоновых кислот:



где  $\text{R}'$  — радикал, изомерный  $\text{R}$ , но более разветвленный,  $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{OR}''$ . При использовании алифатических спиртов  $\text{C}_3\text{—C}_5$  выход кислот и эфиров в этой реакции возрастает с повышением молекулярного веса исходного спирта и с переходом от спирта нормального строения к разветвленному изомеру. Главными продуктами реакции являются карбоновые кислоты (или их эфиры), содержащие в молекуле на один атом углерода больше, чем в исходном спирте, с четвертичным и реже третичным атомом углерода в  $\alpha$ -положении. Из пропилового и изопропилового спиртов получают изомасляную кислоту, из *n*-бутилового спирта —  $\alpha$ -метилмасляную кислоту, из изобутилового спирта — триметилуксусную, из *n*-амилового — смесь  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляной и  $\alpha$ -этилмасляной (1,7 : 1) кислот; из изоамилового спирта —  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляную кислоту. Общий выход кислот и эфиров из спиртов  $\text{C}_6\text{—C}_{10}$  составляет 70—95% и мало зависит от молекулярного веса спирта<sup>89</sup>. Из циклогексанола получаются 1-метилцикlopентанкарбоновая и циклогексанкарбоновая кислоты (2 : 1), из цикlopентанола — цикlopентанкарбоновая и *цис*-декалинкарбоновая-9 кислоты (20 : 1), из *p*-ментола — *p*-ментанкарбоновая кислота<sup>90</sup>. С повышением давления  $\text{CO}$  в интервале 5—75 *атм* возрастает суммарный выход эфиров при карбометоксилировании, причем в случае изобутилового спирта содержание эфира триметилуксусной кислоты не зависит от давления  $\text{CO}$  и составляет  $\sim 80\%$ <sup>91</sup>, а в случае *n*-амилового спирта содержание эфира  $\alpha$ -этилмасляной кислоты возрастает за счет эфира  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляной кислоты; суммарный выход эфиров при 70 *атм* составляет 82—86%<sup>92</sup>. Состав продуктов карбометоксилирования *n*-амилового спирта практически не зависит от мольного отношения  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : спирт в интервале 4—10. Оптимальная температура на первой стадии реакции  $\sim 60^\circ$ <sup>93</sup>.

Синтез карбоновых кислот из спиртов проводят в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с применением муравьиной кислоты в качестве карбонилирующего реагента при атмосферном давлении и комнатной температуре. В реакцию вступают также спирты неопентильного типа, которые не могут непосредственно дегидратироваться в олефины<sup>94</sup>. Это показывает, что спирты при действии кислотного катализатора могут и не дегидратироваться в олефины, а непосредственно образовывать карбониевые ионы, вступающие далее в реакцию с  $\text{CO}$ .

Из неопентилового спирта получается  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляная кислота, из 2,2-диметилбутанола-1 — смесь  $\alpha,\alpha$ -диметилвалериановой и  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилмасляной кислот (1 : 2), из 1-метил-1-метилолцикlopентана — 1-

метилциклогексанкарбоновая кислота. В случае 1-метил-1-метилолциклогексана и его гомологов углерод метилольной группы вступает в боковую алкильную группу. 1-Метилол-бицикло-[3,3,0]-октан дает бицикло-[3,3,1]-нонанкарбоновую-1 кислоту; 8-метилолгидридан — смесь *цис*- и *транс*-форм декалинкарбоновой-9 кислоты, 9-метилолдекалин — смесь 1-метилдекалинкарбоновой и 2-метилдекалинкарбоновой кислот с примесью бицикло-[5,4,0]-ундеканкарбоновой-1 кислоты<sup>95, 96</sup>; 1-оксиадамантан превращается в адамантанкарбоновую кислоту<sup>97</sup>.

Двупервичные диолы при карбонилировании дают, главным образом, непредельные монокарбоновые кислоты и лактоны с примесью дикарбоновых кислот. Из нонандиола-1,9 получается *α,α,α',α'*-тетраметилпимелиновая кислота (33%), из декандиола-1,10—*α,α,α',α'*-тетраметилпробковая (7%)<sup>55</sup>. При карбонилировании двутретичных диолов общей формулы  $\text{HO}(\text{R})_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{R})_2\text{OH}$ , где  $n=4-8$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ , увеличение размера алкильных групп не влияет на ход реакции, если сохраняется расстояние между  $\text{HO}$ -группами. Из 2,7-диметилоктандиола-2,7 ( $n=4$ ) образуется смесь четырех изомерных циклических монокарбоновых кислот  $\text{C}_{11}$  с выходом ~70%. 3,8-Диэтилдекандиол-3,8 и 5,10-ди-*n*-бутилтетрадекандиол-5,10 ( $n=4$ ) дают лишь монокарбоновые циклические кислоты (~70%), 2,8-диметилнонандиол-2,8 ( $n=5$ ) — смесь монокарбоновых (40%) и дикарбоновых (42%) кислот. Из 2,9-диметилдекандиола-2,9 ( $n=6$ ) и 2,10-диметилундекандиола-2,10 ( $n=7$ ) получаются дикарбоновые кислоты (61—63%). Общий выход смесей карбоновых кислот составляет 87%, причем они состоят главным образом из *α,α,α',α'*-тетраметилсебациновой и, соответственно, *α,α,α',α'*-тетраметилундекан-диовой кислот. Кроме того образуется 16—24% циклических монокарбоновых кислот. Из 2,11-диметилдодекандиола-2,11 ( $n=8$ ) получена смесь карбоновых кислот (69%), содержащая 34% дикарбоновых, в основном *α,α,α',α'*-тетраметилдодекандиовой, и монокарбоновых кислот (15%), наряду с полимерными кислотами (20%), нейтральным маслом (15%) и полимерами (10%)<sup>55</sup>.

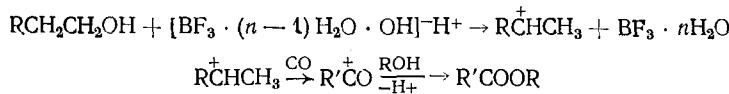
Сложные эфиры карбоновых кислот получают двухстадийным синтезом из спиртов и  $\text{HCOOH}$  в присутствии большого избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при атмосферном давлении; при этом на второй стадии реакции заменяют воду на спирт. Таким образом синтезируют метиловые эфиры *α,α*-диметил- и *α*-этилалкановых кислот из предельных спиртов  $\text{C}_4-\text{C}_7$  и циклогексанола с применением метанола на второй стадии реакции. Наряду с эфирами образуются и свободные кислоты. Общий выход эфиров и кислот возрастает с повышением молекулярного веса исходного спирта и разветвленности его молекулы<sup>98</sup>. Этим же методом карбометоксилируются 1-метил-, 1-этил-, 1-пропилциклогексанолы с образованием метиловых эфиров соответствующих 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот с выходом до 40%, циклогексилкарбинол — с образованием метилового эфира 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты, циклопентанол — с образованием метиловых эфиров циклопентанкарбоновой (45%) и *цис*-декалинкарбоновой-9 (2%) кислот, 1-метил-1-этилцикlopентанолы — метиловых эфиров 1-метилцикlopентанкарбоновой (1%) и, соответственно, 1-метилциклогексанкарбоновой (4%) кислот<sup>99</sup>.

При карбонилировании насыщенных спиртов окисью углерода в качестве катализатора применяют также конц.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Оптимальная температура реакции лежит в интервале 125—175°, т. е. на 100° выше, чем при реакции в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Оптимальное давление  $\text{CO} = 70-80$  atm.

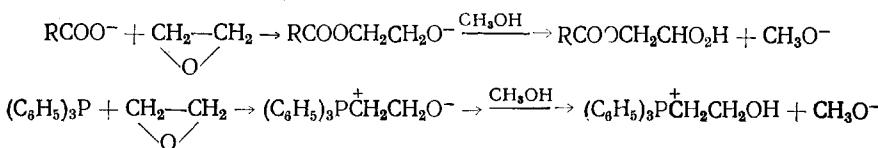
Изменение мольного отношения ортофосфорной кислоты к спирту в интервале 10 : 1—2,5 : 1 существенно не сказывается на течении реакции.

Ортофосфорную кислоту можно применять в реакции многократно<sup>100</sup>. Основными продуктами карбонилирования предельных спиртов  $C_4$ — $C_7$  являются сложные эфиры этих спиртов и  $\alpha,\alpha$ -диметил-,  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этил- и  $\alpha$ -этилалкановых кислот и сами кислоты — производные мономерной, димерной и тримерной форм исходного спирта, а также продуктов диспропорционирования карбониевых ионов, образующихся из исходного спирта. Из циклопентанола и циклогексанола получаются только соответствующие свободные кислоты, преимущественно производные димерной формы: из циклопентанола — смесь *цис*- и *транс*-декалинкарбоновых-9 кислот, из циклогексанола — помимо производных димерной формы получаются в небольших количествах 1-метилцикlopентанкарбоновая и циклогексанкарбоновая кислоты<sup>101—103</sup>.

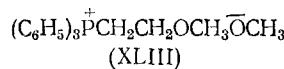
Гидраты  $BF_3$  — активные катализаторы карбонилирования спиртов. Из 2-метилпропанола-1 в присутствии  $BF_3 \cdot 2H_2O$  при  $100^\circ$  и давлении  $CO$  100  $atm$  получаются триметилуксусная кислота с выходом, достигающим 76 %, или ее изобутиловый эфир с выходом до  $\sim 90\%$ <sup>104</sup>. Из пентанола-1 и 3-метилбутанола-1 в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$  образуется смесь карбоновых кислот, содержащая главным образом  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляную кислоту. Из пентанола-1 кроме того образуются  $\alpha$ -метилвалериановая и  $\alpha$ -этилмасляная кислоты. В присутствии других гидратов  $BF_3$ , содержащих 1,5—3,0 молей  $H_2O$ , из пентанола-1 получается амиловый эфир, а из 3-метилбутанола-1 — изоамиловый эфир  $\alpha,\alpha$ -диметилмасляной кислоты, выход которых с уменьшением содержания воды проходит через максимум при использовании  $BF_3 \cdot 2H_2O$ <sup>105</sup>. Из гексанола-1 получены гексиловые эфиры  $\alpha,\alpha$ -диметилвалериановой и  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилмасляной кислот с максимальным выходом 76 и 30 % соответственно. Реакция идет лишь в присутствии катализатора  $BF_3 \cdot 1,5H_2O$ <sup>106</sup>. Из гептанола-1 образуются гептиловые эфиры  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -этилвалериановой и  $\alpha,\alpha$ -диметилкапроновой кислот с наибольшими выходами 46 и 42 % соответственно. Реакция гептанола-1 в присутствии гидрата  $BF_3$ , содержащего больше 1,5 молекул  $H_2O$ , практически не идет<sup>106</sup>. В конце реакции пентанола-1 и 3-метилбутанола-1 в присутствии  $BF_3 \cdot H_2O$  реакционная смесь расслаивается на две фазы — карбоновые кислоты и катализатор — лишь после добавления воды. При большем содержании воды в катализаторе реакция идет с четким отслаиванием фазы продуктов реакции от фазы катализатора без добавления воды, что, по-видимому, обусловлено присутствием достаточного количества воды в составе самого катализатора<sup>107</sup>. Реакция идет по схеме:



Катализаторами карбонилирования метанола окисью углерода могут быть смеси окисей этилена, пропилена или стирола с солями (формиатами, ацетатами, бензоатами натрия, калия или кальция), аминами, арсинами или фосфинами при давлении  $CO$  200  $atm$  и температуре  $170^\circ$ . При весовом отношении соли к окиси олефина 1 : 10 метилформиат получают с выходом до 64 %. Каталитическую активность приписывают аллоксиону, образующемуся при применении катализаторной системы окись этилена — трифенилфосфил по схеме:



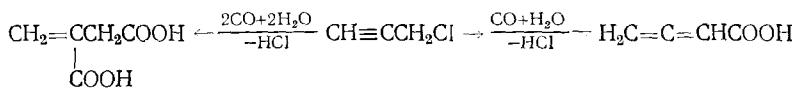
Истинным катализатором последней реакции считают<sup>108</sup> соединение (XLIII), образующееся из спирта, окиси олефина и основания:



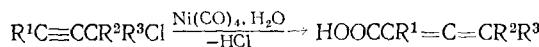
#### IV. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

##### 1. Галоидопроизводные ацетиленового ряда

$\alpha$ -Йодацетилены под действием  $Ni(CO)_4$  восстанавливаются в ацетиленовые углеводороды, которые далее не карбонилируются<sup>4, 57, 109</sup>.  $\alpha$ -Хлорацетилены реагируют с образованием алленовых кислот в смеси с замещенными малоновыми кислотами и кетонами.  $\beta$ - и  $\gamma$ -Галоидоацетилены вступают в реакцию карбонилирования тем легче, чем дальше находится галоид от тройной связи<sup>110–112</sup>. Из хлористого пропаргила, CO и  $H_2O$  под действием  $Ni(CO)_4$  образуется с выходом 70% смесь бутадиен-2,3-овой и итаконовой кислот<sup>112</sup>:



В присутствии малых количеств воды итаконовая кислота является главным продуктом реакции<sup>111</sup>. При взаимодействии бромистого пропаргила с  $Ni(CO)_4$  при 70° и атмосферном давлении в спиртовом растворе получается с выходом ~20% этиловый эфир 3-бромбутен-3-овой кислоты. Под давлением CO реакция протекает слабее, по-видимому, вследствие образования на первой стадии реакции комплекса ацетиленового соединения с  $Ni(CO)_4$  при выделении CO<sup>113</sup>. Получение алленовых кислот в буферном водно-спиртовом растворе по реакции:



предпочтительнее синтеза их при помощи реактивов Гриньяра и  $CO_2$ . Возможность первоначальной перегруппировки  $\alpha$ -хлорацетиленов в хлораллен исключается, так как в тех же условиях хлораллен в реакцию не вступает<sup>114</sup>.

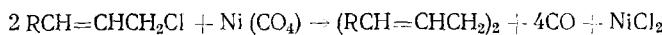
Хлористый пропаргил в растворе метанола дает с CO в присутствии  $PdCl_2$  при ~20° и 100 atm метиловый эфир итаконовой кислоты с выходом 66% наряду с малыми количествами метилового эфира 3-хлорбутен-3-овой кислоты<sup>61</sup>.

##### 2. Галоидопроизводные этиленового ряда

Карбонилированием алкенилгалогенидов в присутствии  $Ni(CO)_4$  под давлением CO в водных или спиртовых растворах получают ненасыщенные кислоты или их сложные эфиры. С неразветвленными 1-галоидалкенами реакция протекает по схеме:



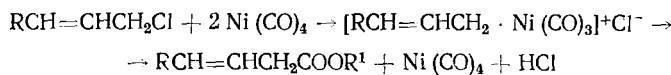
Побочно идет реакция:



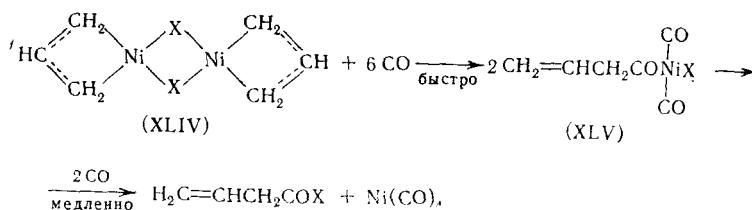
Из хлористого аллила получается кротоновая кислота в результате изомеризации образующейся сначала винилуксусной кислоты<sup>112</sup>, из хлористого кротила — пентен-3-овая кислота, из 1-хлор-4-цианбутена-2 мо-

нонитрил дигидромуконовой кислоты, который при гидрировании превращается в капролактам. Каталитическая активность  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  объясняется промежуточным образованием  $\pi$ -аллилникельгалогенкарбонильного комплекса  $[\text{RCH}=\text{CHCH}_2 \cdot \text{Ni}(\text{CO})_3]^+ \text{Cl}^-$ , разлагающегося под действием CO и спирта<sup>112, 114-118</sup>.

Принимается, что в реакции карбонилирования аллильных соединений промежуточно образуются пентакоординационные никелевые комплексы типа  $\text{XCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\pi\text{-L})\text{Ni}$ , где X=галоген, L=аллил. Эти комплексы получены взаимодействием галоидалкилов с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\text{Ni}(\text{CO})_3$  в смеси метанола с бензolem<sup>119</sup>. При карбонилировании *бис*- $\pi$ -аллилникельгалогенидных комплексов (галоген=Br или I) в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  получается метиловый эфир метакриловой кислоты (50—70%) с примесью метилового эфира кротоновой<sup>120, 121</sup>. При карбонилировании аллилгалогенидов при 100° и давлении CO 50 atm основным продуктом является метиловый эфир винилуксусной кислоты. Этот эфир получается и при карбонилировании *бис*- $\pi$ -аллилникельбромида<sup>122</sup>. Реакция представлена схемой<sup>123</sup>:



Карбонилирование аллилгалогенидов проводят при более мягких условиях. При реакции  $\pi$ -аллилникельиода с CO в эфире при 0° с помощью ИК-спектроскопии обнаружены карбонил никеля и бутеноилниодид. Выделен нестабильный промежуточно образующийся димер —  $\pi$ -аллилникельгалогенид (XLIV), который может существовать в эфирном растворе при 0° и быстро реагировать с CO с образованием бутеноилникелькарбонилгалогенида (XLV)<sup>124</sup>:

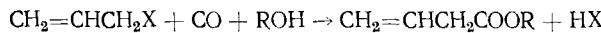


Соединения благородных металлов являются активными катализаторами карбонилирования непредельных галоидопроизводных окисью углерода. В присутствии  $\text{PdCl}_2$  идет одновременно дегалогенирование, причем повышение температуры способствует образованию производных непредельных кислот. Из хлористого винила в бензольном растворе получается хлорангидрид  $\beta, \beta$ -дихлорпропионовой кислоты, а в спиртовом растворе, насыщенном HCl, при 130° и 600 atm — этиловый эфир этой кислоты; при 80° и 100 atm — смесь этиловых эфиров  $\beta$ -хлорпропионовой и пропионовой кислот. Из хлористого аллила в бензольном растворе при комнатной температуре и 100 atm образуется хлорангидрид 3,4-дихлормасляной кислоты; при 130° — хлорангидрид бутен-3-овой кислоты, в спиртовом растворе при 120—170° — этиловый эфир этой кислоты наряду с эфирами бутен-2-овой и изомасляной кислот, при 80° и 100 atm в спиртовом растворе — смесь этиловых эфиров масляной, изомасляной в  $\beta$ -хлоризомасляной кислот. Эти реакции катализируют также металлический палладий и палладий на угле, окиси алюминия или цеолитах.

Комплекс  $\text{PdCl}_2$  с аллилхлоридом при нагревании реагирует с образованием хлорангидрида бутен-3-овой кислоты<sup>9, 42, 67, 125-127</sup>. Этот ком-

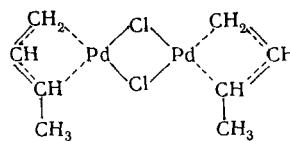
плекс катализирует карбонилирование окисью углерода аллилхлоридов с образованием хлорангидридов или эфиров алкен-3-овых кислот<sup>11</sup>.

В присутствии комплекса  $PdCl_2 \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$  карбонилирование аллилхлоридов также идет с сохранением двойной связи:



где X — галоид, R — алкил или арил<sup>66</sup>. Лигандами  $PdCl_2$  могут также служить пиридин, бензонитрил и другие соединения.

1-Хлорбутен-2 и 3-хлорбутен-1 реагируют с CO в присутствии ди- $\pi$ -аллилхлорпальладия при 100° и 150—180 atm через промежуточный комплекс (XLVI):



(XLVI)

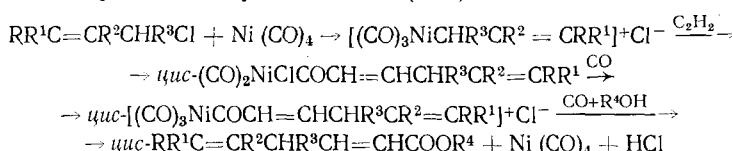
с образованием хлорангидрида пентен-3-овой кислоты с выходом 80%. Из 1-хлор-2-метилпропена-2 получаются хлорангидриды 3-метилбутен-3-овой и 3-метилбутен-2-овой кислот<sup>11</sup>. При получении галоидангидридов кислот карбонилированием аллилхлоридов в присутствии металлических Pd и Rh, их комплексов или солей реакция ускоряется добавками ацетилена, циклогептадиеновых и циклопентадиеновых углеводородов, индена, флуорена<sup>128</sup>.

### 3. Аллилгалогениды в присутствии ацетилена

В реакцию аллилгалогенидов с CO, водой или спиртом в присутствии карбонилов металлов и их солей, чаще всего  $Ni(CO)_4$ , при 20—60° в гидроксилсодержащих растворителях может вступать ацетилен с образованием неразветвленных диеновых кислот или их эфиров. При использовании 20% от стехиометрического количества  $Ni(CO)_4$  получают  $\alpha, \beta, \delta, \epsilon$ -диенкарбоновые кислоты и их эфиры. Реакция идет лучше всего при комнатной температуре и атмосферном давлении с выходом до 80%<sup>116, 129, 130</sup>:

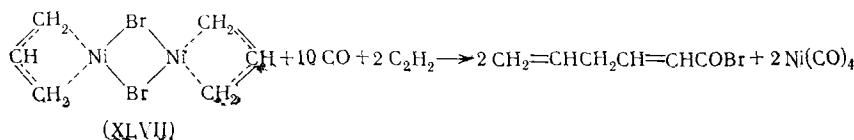


где X — галоген. Хлористый аллил превращается в гексадиен-2,5-овую кислоту и ее метиловый, этиловый и другие эфиры, которые обладают приятным запахом и являются устойчивыми соединениями. Из хлористого кротила получается гептадиен-2,5-овая, из метакрилхлорида — 5-метилгексадиен-2,5-овая кислота. Вторичные хлорпроизводные реагируют медленнее, чем первичные, с образованием таких же неразветвленных диенкарбоновых кислот. При наличии электроотрицательного заместителя при двойной связи реакция карбонилирования замедляется или вовсе не идет. Алкильная группа, а также фенильная группа, сопряженная с двойной связью, способствуют реакции<sup>131—136</sup>. Предложена следующая схема реакции с участием  $Ni(CO)_4$ <sup>123</sup>:

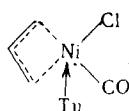


цис-Конфигурация алкеноильного комплекса, благоприятная для циклизации, подтверждается также образованием уксуснокислых эфиров фенолов с выходом до 97% при взаимодействии получающихся диенкарбоновых кислот с уксусным ангидридом в присутствии катализаторов  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $H_2SO_4$ <sup>123, 137</sup>.

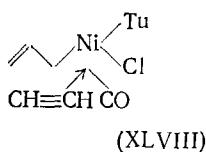
Смесь CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> реагирует с димером  $\pi$ -аллилникельбромида (XLVII) при 0° в эфире с образованием бромангидрида диенкарбоновой кислоты<sup>124</sup>.



Реакции карбонилирования аллильных соединений окисью углерода в присутствии ацетилена осуществляют тремя способами: с использованием заранее приготовленного при  $20^\circ$  и атмосферном давлении карбонила Ni, с образованием промежуточного соединения — катализатора *in situ* при тех же температуре и давлении и, наконец, с применением соединений Ni при  $150$ — $200^\circ$  и давлении CO и  $C_2H_2$ , равном  $30$ — $100$  атм. Последние два способа не требуют применения весьма токсичного  $Ni(CO)_4$ . Например, используют смесь скелетного Ni с тиомочевиной, смесь  $NiCl_2$ , тиомочевины и порошка Fe, причем  $NiCl_2$  восстанавливается порошком Fe<sup>117, 131, 138</sup>. Катализатором может служить пентакоординационный никелевый комплекс, образующийся из  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  восстановлением при помощи сплава Fe—Mn, содержащего 80% Mn, с тиомочевиной в качестве лиганда<sup>139</sup>. О строении комплекса судили на основании данных о пентакоординационных галоген(карбонил)(трифенилфосфин)- $\pi$ -аллилникелевого<sup>140</sup> и галоген(тримочевино)- $\pi$ -аллилникелевого<sup>141</sup> комплексов. Указанный комплексный катализатор при комнатной температуре и атмосферном давлении превращает хлористый аллил в метаноле в присутствии CO и  $C_2H_2$  в метиловый эфир гексадиен-2,5-карбоновой кислоты с выходом  $\sim 75\%$ . Главными побочными продуктами являются гексадиен-1,5, метиловые эфиры бутен-3-овой кислоты, 2-оксоциклогексен-3-илкускусной, 4-оксо-5-(2-оксоциклогексен-3-ил)валериановой кислот, фениловый эфир гексадиен-2,5-карбоновой кислоты и S-аллилизотиогуретанхлорид. Пентакоординационный Ni-комплекс

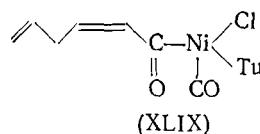


дает с аллилхлоридом гексадиен-1,5; с CO — метиловый эфир бутен-3-овой кислоты, с мочевиной — S-аллилизотиуретанхлорид<sup>139</sup>. Эти молекулы легко вытесняют ацетилен из комплекса (XLVIII):



где  $Tu$  — тиомочевина, перед реакцией с аллильной группой. Эта реак-

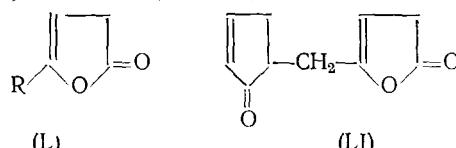
ция в присутствии CO приводит к XLIX.



Затем происходит либо циклизация в циклопентеновое кольцо и далее при поглощении CO образуется метиловый эфир 2-оксоциклогексен-3-илуксусной кислоты, либо циклизация в фенол и его взаимодействие с CO с образованием фенилового эфира гексадиен-2,5-карбоновой кислоты. Дальнейшие реакции эфира 2-оксоциклогексен-3-илуксусной кислоты с последующим гидрированием двойной связи приводят к образованию эфира 4-оксо-5-(2-оксоциклогексен-3-ил)валериановой кислоты<sup>142, 143</sup>. Следует отметить влияние природы растворителя на направление реакции. При взаимодействии аллилгалогенидов с CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> в растворе кетона или эфира главными продуктами реакции являются не непредельные кислоты и их эфиры, как это наблюдается в водной или спиртовой среде, а циклопентеноноевые кислоты или лактоны. Аллилгалогениды с электроноакцепторными заместителями в растворе кетона дают с удовлетворительными выходами соответствующие диен-карбоновые кислоты<sup>144</sup>. В качестве растворителей применяют ацетон, этилацетат, диоксан, тетрагидрофуран. Из хлористого металлида получают производные циклогексана и бицикло-[3,1,0]-гексана, а из бромистого аллила — гексадиен-2,5-овую и циклопентен-3-он-2-илуксусную кислоты, а также лактоны 4-окси-2-изопропилиден-4-(циклогексен-3-он-2-илметил)-бутен-3-овой и 4-окси-4-(циклогексен-3-он-2-илметил)-бутен-3-овой кислот. Реакция аллилхлорида с метилацетиленом в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> в растворе водного ацетона приводит к образованию 2-метилциклогексен-1-он-3-карбоновой-5-кислоты<sup>145</sup>.

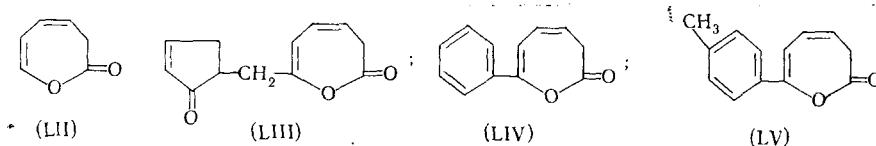
Реакции аллилгалогенидов в растворах кетонов сопровождаются промежуточным образованием гексадиеноилкарбонилникельхлорида<sup>146</sup>. Влияние растворителя на реакцию обусловлено стабилизацией ацильной группы в результате донорно-акцепторного взаимодействия с карбонильной группой растворителя, возможно в комплексе типа:  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}-\text{CRO}-\text{Ni}(\text{X})\text{CO}]$ .

Из хлористого аллила, CO и замещенных ацетиленов в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> получаются производные кетонов и лактонов, содержащие циклопентеноноуксусную и циклогексенонакарбоновую кислоты. Промежуточно образуется комплекс ацетиленового соединения с Ni(CO)<sub>4</sub>, при взаимодействии с которым хлористый аллил замыкает циклопентеноное или циклогексеновое кольцо с присоединением CO. После этого цикл раскрывается с образованием кислоты или с дальнейшим присоединением CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и образованием кетонов и лактонов<sup>147</sup>. В растворах кетонов из аллилгалогенидов, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и CO в присутствии Ni(CO)<sub>4</sub> образуются  $\beta, \gamma$ -ненасыщенные  $\gamma$ -лактоны (L и LI) вида<sup>146, 148, 149</sup>:

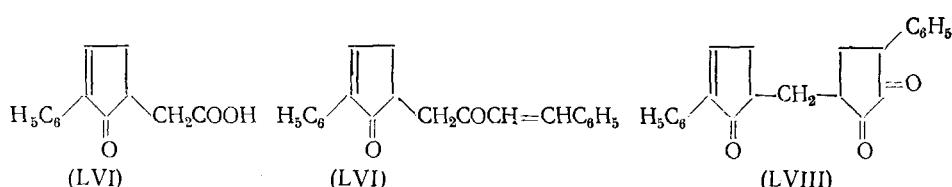


Реакция протекает при 40—50° со стехиометрическим количеством Ni(CO)<sub>4</sub>. При низкой концентрации CO и добавлении воды в конце реакции получается новый класс  $\epsilon$ -лактонов (LII—LV), имеющих две двой-

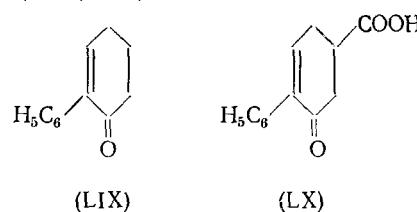
ные связи в кольце. Они образуются присоединением двух молекул  $C_2H_2$  и одной молекулы CO к ацильной группе с последующей лактонизацией<sup>150</sup>.



При реакции аллилгалогенидов с фенилацетиленом и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  аллильная группа обычно присоединяется к незамещенному атому углерода в фенилацетилене своим первичным углеродным атомом, в то время как  $\text{CO}$ -группа атакует фенилацетилен с противоположной стороны с образованием соединения:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CONiX}$ . В результате замыкания кольца получаются производные циклопентенона (LVI—LVIII):



или циклогексенона (LIX, LX):



паряду с  $\gamma$ -лактонами, сходными с приведенными выше<sup>151</sup>. Реакция карбонилирования аллилгалогенидов с циклизацией является стереоспецифичной. *cis*-Гексадиен-2,5-илхлорид реагирует с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  в диэтиловом

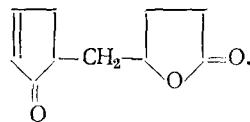
эфире, бензole или гептане с образованием

или  , в которых CO-группу могут заменить

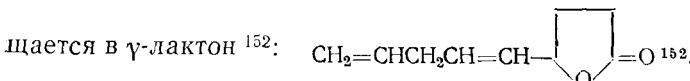
другие лиганды, а в отсутствие  $C_2H_2$  образуется -CH<sub>2</sub>COOH . В при-

существии  $C_2H_2$  направление реакции сильно зависит от растворителя,

и в среде кетона образуется  $\gamma$ -лактон:

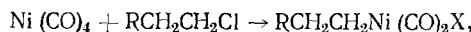


*транс*-Гексадиен-2,5-илхлорид в тех же условиях не циклизуется, а реагирует подобно хлорангидриду. В ацетоне он в основном превращается в  $\gamma$ -лактон<sup>152</sup>:

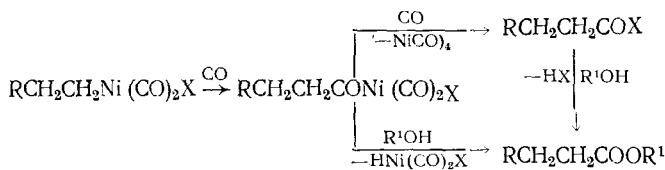


#### 4. Предельные галоидопроизводные

а. *Катализаторы на основе металлов VIII группы.* Синтез карбоновых кислот из галоидных алкилов,  $CO$  и  $H_2O$  проводится в присутствии  $Ni(CO)_4$  при  $350-450^\circ$  и давлении  $CO$   $110\text{ atm}$ <sup>153, 154</sup>. Возможно, что алкилгалогенид непосредственно реагирует с  $Ni(CO)_4$ <sup>124</sup>:

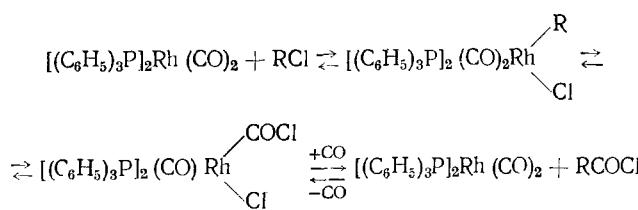


после чего идет реакция с  $CO$  и  $R^1OH$ :

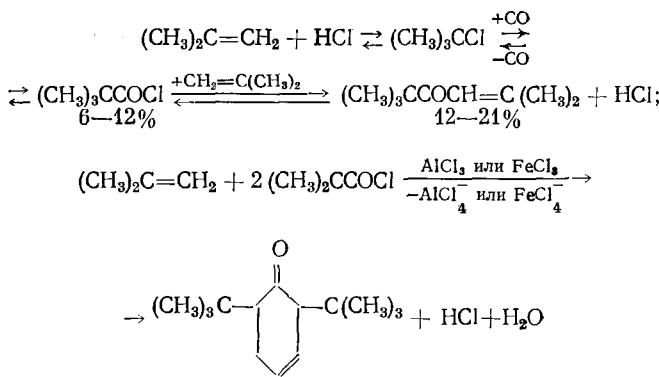


Карбонилы  $Co$  также катализируют эту реакцию. При атмосферном давлении в присутствии  $NaCo(CO)_4$  в растворе спирта из галоидных алкилов получают эфиры карбоновых кислот с выходами до 80 %. Из иодистого метила получается эфир уксусной кислоты, из иодистого амила — эфир капроновой кислоты, из 1-хлор- и 2-иодоктанов — эфир пеларгоновой кислоты. Катализаторами могут служить также акрилпентен-4-олил- и  $\pi$ -аллилкобальттрикарбонилы, ацетилкобальттрикарбонилтрифенилфосфины, натрийтетракарбонилжелезо<sup>155</sup>. В присутствии  $KCo(CO)_4$  из иодистого бутила и  $CO$  в спиртовой среде получают этиловые эфиры масляной и изомасляной кислот. Изомерные соединения образуются вследствие изомеризации алкил- и ацилкобальткарбонилов<sup>156</sup>. В присутствии  $Co_2(CO)_8$  из галоидных алкилов и смеси  $CO : H_2 = 1 : 4 - 4 : 1$  при  $130-140\text{ atm}$  и  $160^\circ$  получаются альдегиды, например из бромистого октила — ионаналь (90 %)<sup>157</sup>. Фторолефины образуют с  $Co_2(CO)_8$  при  $100^\circ$  комплексное соединение. Из  $C_2F_4$  получается  $\mu$ -тетрафторэтилен-бис(тетракарбонилкобальт) —  $(CO)_4Co \cdot CF_2 = CF_2 \cdot Co(CO)_4$ <sup>158</sup>.

Комплексы  $Rh^{II}$  также являются эффективными катализаторами карбонилирования галоидоалкилов с образованием галоидангидридов карбоновых кислот<sup>159</sup>. Реакция с хлоркарбонил-бис-(трифенилфосфин)-родием (II) представлена схемой<sup>160</sup>:

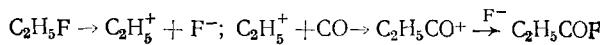


**б. Кислотные катализаторы.** При взаимодействии алкилхлоридов с CO в присутствии  $\text{AlCl}_3$  при  $50^\circ$  и  $120$  атм получаются хлорангидриды карбоновых кислот с высокими выходами. Полигалогеналканы реагируют при  $200^\circ$  и  $900$  атм. Из  $\text{CCl}_4$  получается  $\text{CCl}_3\text{COCl}$  с выходом  $37\%$ , из  $\text{CHCl}_3-\text{CCl}_2\text{H}_2-\text{CH}_2\text{ClCOCl}$  ( $21\%$ ), из  $\text{CCl}_2\text{H}_2-\text{CH}_2\text{ClCOCl}$  ( $2\%$ ). С малыми выходами образуются соединения состава  $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Cl}_{n-1}\text{COCl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_{6-n}\text{Cl}_n$ <sup>161</sup>. В присутствии  $\text{FeCl}_3$  реакция протекает при более мягких условиях ( $150^\circ$  и  $50$  атм), но с еще меньшими выходами<sup>162</sup>. Предполагают следующую последовательность реакции трет.-бутилхлорида с CO в присутствии  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{FeCl}_3$  при  $5^\circ$  и  $150$  атм CO<sup>163</sup>:



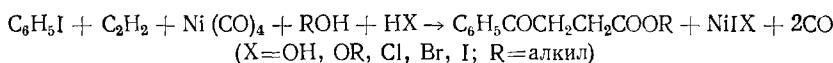
Карбоновые кислоты синтезируются из галоидных алкилов, CO и  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии HF при  $150^\circ$  и  $45$  атм CO<sup>164</sup>. Вторичные хлористые и бромистые алкилы дают с CO и HF в присутствии  $\text{BF}_3$  фторангидриды карбоновых кислот с высокими выходами<sup>165</sup>. трет.-Амилхлорид реагирует с CO и  $\text{H}_2\text{O}$  при высоком давлении CO в растворе нитробензола в присутствии перхлората или фторбората серебра с образованием  $\alpha, \alpha$ -диметилмасляной кислоты с количественным выходом<sup>166</sup>. Алкилгалогениды превращаются в карбоновые кислоты при использовании вместо CO мурavinой кислоты с большим избытком конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при атмосферном давлении и  $20-40^\circ$ . Этим способом из *втор.*-бутилхлорида получается  $\alpha$ -метилмасляная кислота ( $30\%$ ), из *трет.*-бутилхлорида — триметилуксусная кислота ( $76\%$ )<sup>167, 168</sup>. В присутствии  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  и  $150$  атм из металлилхлорида получается хлортриметилуксусная кислота, из 8-бромоктена в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{BF}_3$  при  $70^\circ$  и  $50$  атм CO — смесь двух изомерных кислот:  $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{HOOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ <sup>169</sup>.

Этилфторид в среде безводной HF при давлении CO  $40-400$  атм и  $120-180^\circ$  превращается с высоким выходом в пропионовую кислоту; HF катализирует реакцию, которая идет по схеме<sup>170</sup>:



## 5. Ароматические галоидпроизводные

Из арилгалогенидов в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{NaF}$  при  $380^\circ$  и  $600 \text{ atm}$   $\text{CO}$  синтезируют фторангидриды ароматических кислот<sup>171</sup>. Эти же соединения образуются при нагревании арилдиазонийфторборатов с  $\text{CO}$  в среде абсолютного спирта, насыщенного  $\text{HCl}$ , в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>172</sup>. Из арилиодидов и  $\text{C}_2\text{H}_2$  в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при  $120$ — $140^\circ$  и  $30 \text{ atm}$  с высокими выходами получают  $\gamma$ -кетокислоты<sup>173</sup>:



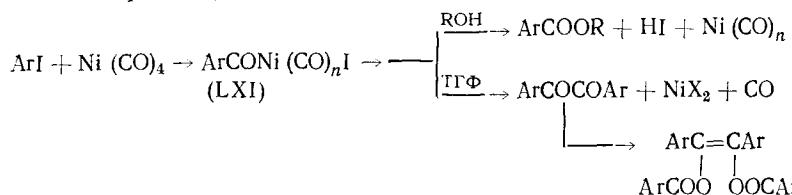
Из хлор- и иодбензолов в присутствии  $\text{Ni}-\text{NiI}_2$  (1:3) при  $250$ — $300^\circ$  и  $240$ — $320 \text{ atm}$   $\text{CO}$  получают с выходом 95—100% бензойную кислоту. Аналогично синтезируют терефталевую (~30%), *o*-толуиловую (60%) и  $\beta$ -нафтойную (52%) кислоты<sup>174</sup>. Своеобразно протекает реакция с арилгалогенидами при  $250$ — $375^\circ$  и  $300$ — $600 \text{ atm}$   $\text{CO}$  в растворе толуола или циклогексана в присутствии  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и карбонатов или фосфатов щелочных металлов. Бромбензол дает смесь фталевого (до 75%) и бензойного ангидридов (промежуточный продукт) и бензола, *p*-хлортолуол—4-метилфталевый ангидрид (20%), *o*-бромбензол—3-метилфталевый ангидрид (45%), *p*-бромдифенил—фенилфталевый ангидрид (35%), *a*-хлорнафталин—ангидрид нафтойной кислоты (4%)<sup>175, 176</sup>. В присутствии катализаторов  $\text{Ni}-\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}-\text{Cr}$  и  $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Cr}$  при  $250$ — $450^\circ$  и  $200$ — $1500 \text{ atm}$  из *p*-дихлорбензола,  $\text{CO}$  и метанола получают с выходом 55—80% метиловый эфир терефталевой кислоты. Трихлорбензол в аналогичных условиях превращается в смесь эфиров бензольно-, ди- и трикарбоновых кислот<sup>177</sup>. Скелетный  $\text{Ni}$  катализирует образование карбоновых кислот из арилгалогенидов и  $\text{CO}$  при  $210$ — $320^\circ$  и  $100 \text{ atm}$ <sup>178</sup>. Формиат  $\text{Ni}$  и  $\text{NiCl}_2$  менее активны в этой реакции.

В присутствии малых количеств  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , а также воды арилбромиды при  $200 \text{ atm}$  и  $190$ — $260^\circ$  превращаются в соответствующие карбоновые кислоты, причем добавки ацетата калия и бензоата натрия повышают выход кислот, доходящий до 90% и выше, вследствие снижения концентрации  $\text{HBr}$ , образующейся в ходе реакции и сильно ее тормозящей. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям бромбензола,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и обратно пропорциональна давлению  $\text{CO}$ . Когда состав реакционной смеси близок к стехиометрическому, резко возрастает выход ароматических карбоновых кислот при  $250$ — $260^\circ$  в присутствии  $\text{Ni}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>179</sup>.

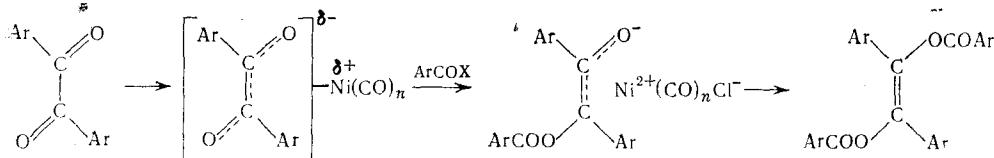
В присутствии комплекса  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  при  $345$ — $360^\circ$  и  $350 \text{ atm}$   $\text{CO}$  в среде метилацетата из *p*-дихлорбензола получается метиловый эфир *p*-хлорбензойной кислоты и диметиловый эфир терефталевой кислоты с выходами 30 и 10% соответственно<sup>180</sup>. При реакции в растворе бензола при  $200$ — $300^\circ$  и  $250$ — $350 \text{ atm}$   $\text{CO}$  с применением в качестве катализатора комплекса  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  или  $\text{Ni} + \text{I}_2$  получают смесь терефталевой (17—25%) и *p*-хлорбензойной (75—83%) кислот<sup>181</sup>. В этой реакции применяют также карбонилы  $\text{Ni}$ <sup>182—184</sup>,  $\text{Co}$ <sup>185, 186</sup> и  $\text{Fe}$ <sup>185</sup>. *p*-Хлорбензойная кислота, являющаяся промежуточным продуктом в синтезе терефталевой кислоты, может образоваться либо из хлорангидрида, который получают из  $\text{CO}$  и дихлорбензола<sup>181</sup>, либо через комплекс катализатора с дихлорбензолом<sup>182</sup>. Однако подлинный механизм реакции окончательно не выяснен.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  может стехиометрически реагировать с арилгалогенидами в разных направлениях в зависимости от применяемого растворителя. При кипячении арилиодида с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и растворителем предполагается

образование промежуточного комплекса (LXI):



который далее в спиртовом растворе дает с количественным выходом сложные эфиры, а в аprotонном растворителе, например в ТГФ или *n*-тексане, превращается в дикетон. Арилхлориды, арилбромиды и алкилгалогениды в этих условиях не реагируют с  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>187-190</sup>. При реакции пространственно затрудненных арилиодидов, таких, как *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$  и  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{I}$  помимо дикетонов образуются эфиры ендиолов по схеме<sup>188</sup>:



Реакцией арилгалогенидов с CO и спиртами при повышенном давлении и 350—400° получаются эфиры кислот в присутствии солей Ni, Co и Sr, в особенности хлоридов, нитратов, нафтенатов и олеатов<sup>191</sup>.

При реакции хлористого бензила с  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  наряду с  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCo}(\text{CO})_3$  выделен  $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCo}(\text{CO})_3$  — продукт изомеризации, образованию которого сильно способствует добавка  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , а также реакция в атмосфере азота. Это изомеризация, которая не наблюдается при  $0^\circ$ , идет уже при  $30-50^\circ$ <sup>192</sup>.

В присутствии Pd, его солей и комплексных соединений происходит карбонилирование арил- и циклоалкилгалогенидов<sup>127, 128, 193</sup>. Промежуточно образуется комплекс, сходный с получаемым при декарбонилировании галоидангидридов кислот в арилгалогениды при 35—60°<sup>194</sup>.

Карбонилирование арилгалогенидов идет и в присутствии щелочных металлов при 300—380° и 5—500 атм CO с образованием карбоновых кислот с высокими выходами. Избыток воды прекращает реакцию. Предполагается промежуточное образование формиата щелочного металла<sup>195—197</sup>.

Арилгалогениды и некоторые алкилгалогениды в среде метанола или бутанола в присутствии системы  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  — метилат или бутилат калия или натрия дают с выходом до 95% эфиры. Отношение галогенидов : карбонил : алкоголят составляет 1 : 6 : 1 — 3. Реакционная способность галогенидов возрастает в ряду:  $\text{RCI} < \text{RBr} < \text{RI}$ . Система с трет.-бутилатом значительно активнее системы с метилатом<sup>198</sup>.

Из циклических галоидопроизводных, не относящихся к ароматическим, можно отметить также производные адамантана, которые вступают в реакцию карбонилирования. Из 1-бромадамантана и CO в присутствии кислотного катализатора получается адамантанкарбоновая кислота<sup>199</sup>.

\* \* \*

Приведенные в обзоре данные показывают, что наибольшую активность в реакциях карбонилирования рассмотренных соединений проявляют катализаторы на основе карбонилов никеля, кобальта, родия<sup>200</sup>. В карбонилировании галоидопроизводных весьма активны также ката-

лизаторы на основе хлоридов платины и палладия. Карбонилирование почти всех рассмотренных соединений протекает и в присутствии кислотных катализаторов  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HF$ ,  $BF_3$  и других. Особый интерес представляет возможность проведения реакции в присутствии этих катализаторов при атмосферном давлении, используя муравьиную кислоту в качестве карбонилирующего агента. Катализаторы карбонилирования на основе металлов VII группы, в особенности с добавками фосфинов, арсинов, аминов обычно более селективны, чем кислотные.

Наряду с каталитическими методами применены и так называемые «стехиометрические», где источником CO является чаще всего  $Ni(CO)_4$ .

Условия карбонилирования, природа катализаторов и растворителей оказывают сильное влияние на направление реакций. Так, из ди- и полинепредельных углеводородов могут быть получены непредельные моно-карбоновые и предельные дикарбоновые кислоты, их эфиры, лактоны и хлорангидриды. Из спиртов получены насыщенные и ненасыщенные кислоты, их эфиры и лактоны. Из галоидопроизводных синтезированы насыщенные и ненасыщенные кислоты, их эфиры,  $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ -дисикарбоновые кислоты и их эфиры, трудно доступные  $\beta, \gamma$ -ненасыщенные  $\gamma$ -лактоны, эфиры хлоралкановых и хлоралкеновых кислот, хлорангидриды и фторангидриды карбоновых кислот.

Синтез уксусной кислоты из метанола и карбонилирование циклодекатриена-1,5,9 с целью получения 13-тридекалактама реализованы в промышленных масштабах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, А. Л. Лапидус, Б. К. Недедов, Усп. химии, **40**, 806 (1971).
2. А. Я. Якубович, Е. В. Волкова, ДАН, **84**, 1183 (1952).
3. Пат. ФРГ 857635 (1952); С. А., **50**, 2915 (1956).
4. E. R. H. Jones, T. V. Shen, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1951**, 763.
5. E. R. H. Jones, T. V. Shen, M. C. Whiting, Там же, **1951**, 48.
6. R. G. Schultz, Tetrahedron Letters, **1964**, 301; Tetrahedron, **20**, 2809 (1964).
7. M. S. Lupin, B. L. Shaw, Tetrahedron Letters, **1964**, 883.
8. M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1966**, 1687.
9. J. Tsuji, J. Kiji, M. Morikawa, Tetrahedron Letters, **1963**, 1811.
10. J. Tsuji, J. Kiji, S. Imaura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4359 (1964).
11. W. G. Dent, R. Long, G. Whitefield, J. Chem. Soc., **1964**, 1588.
12. J. Tsuji, T. Susuki, Tetrahedron Letters, **1965**, 3027.
13. T. Susuki, J. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1954 (1968).
14. T. J. Kealy, R. E. Benson, J. Org. Chem., **26**, 3126 (1961).
15. W. Reppe, H. Körner, Lieb. Ann. Chem., **582**, 60 (1953).
16. Б. Е. Кубаев, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖПХ, **40**, 1359 (1967).
17. Н. М. Богородовская, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Там же, **39**, 2807 (1966).
18. Н. С. Имянитов, Б. Е. Кубаев, Д. М. Рудковский, Там же, **38**, 2558, (1965).
19. Карбонилирование ненасыщенных углеводородов, под ред. Д. М. Рудковского, «Химия», Л., 1968, стр. 206—231.
20. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖПХ, **39**, 2811 (1966).
21. Б. Е. Кубаев, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Там же, **42**, 1149 (1969).
22. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖОрХ, **2**, 231 (1966).
23. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Авт. свид. СССР 173754 (1964); Бюлл. изобр. **1965**, № 16.
24. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖПХ, **39**, 2335 (1966).
25. Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Там же, **41**, 172 (1968).
26. Пат. ФРГ 1229089 (1966); Auszuge aus den Patentanmeldungen, ЦНИИПИ, М., **47**, 17 (1966).
27. Бельг. пат. 674069 (1966).
28. Бельг. пат. 679611 (1966).

29. Ам. пат. 3253081 (1962).
30. T. Rüll, Bull. soc. chim. France, **1964**, 2680.
31. C. Bordenca, W. E. Marsico, Tetrahedron Letters, **1967**, 1541.
32. J. Tsuji, Sh. Hosaka, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4075 (1965).
33. S. D. Robinson, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., **1963**, 4806; **1964**, 5002.
34. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, Там же, **1957**, 3413.
35. J. Tsuji, S. Hosaka, J. Kiji, T. Susuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 141 (1966).
36. J. Tsuji, H. Takahashi, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3275 (1965).
37. J. Tsuji, T. Nogi, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 146 (1966).
38. Ам. пат. 2995607 (1959); C. A., **56**, 1363e (1962).
39. Ам. пат. 3040090 (1962); C. A., **57**, 16407h (1962).
40. Ам. пат. 3020314 (1962); C. A., **56**, 9969h (1962).
41. Англ. пат. 1110405 (1968); РЖХим., **1969**, 8Н58П.
42. K. Bittler, N. V. Kutepow, D. Neubauer, H. Reis, Angew. Chem., **80**, 352 (1968).
43. Нидерл. пат. 6409121 (1965); C. A., **63**, 14726 (1965).
44. P. Ziman, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 3225 (1960).
45. Ам. пат. 3065242 (1962), C. A., **58**, 8912c (1963).
46. Ам. пат. 3161672 (1964), C. A., **62**, 9018 (1965).
47. J. Tsuji, J. Kiji, S. Hosaka, Tetrahedron Letters, **1964**, 605.
48. E. O. Fischer, H. Werner, Metalle  $\pi$ -Complex, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1966.
49. S. Brewis, P. R. Hughes, Chem. Commun., **1965**, 157.
50. S. Brewis, P. R. Hughes, Там же, **1965**, 489.
51. S. Brewis, P. R. Hughes, Там же, **1966**, 6.
52. Японск. пат. 5699 (1965); РЖХим., **1968**, 2Н166П.
53. S. Brewis, P. R. Hughes, Chem. Commun., **1967**, 71.
54. Бельг. пат. 613730 (1962); C. A., **58**, 456 (1963).
55. K. Schauerte, H. Koch, Brennstoff-Chem., **49**, 263, 302 (1968).
56. H. Koch, K. E. Moeller, Angew. Chem., **73**, 240 (1961).
57. E. R. H. Jones, T. V. Shen, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1950**, 230; **1951**, 766.
58. R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, M. P. Greco, R. Proper, J. org. Chem., **28**, 2835 (1963).
59. E. D. Bergmann, E. J. Zimkin, J. Chem. Soc., **1950**, 3455.
60. M. Almasi, L. Szabo, I. Farkas, T. Bota, Studi Cercetasi Chim. (Bucuresti), **8**, 495 (1960).
61. J. Tsuji, T. Nogi, Tetrahedron Letters, **1966**, 1801.
62. Бельг. пат. 623333 (1963); C. A., **60**, 9157 (1964).
63. A. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 1876 (1968).
64. J. Falbe, Angew. Chem., **78**, 532 (1966).
65. Японск. пат. 17900 (1969); РЖХим., **1970**, 12Н134П.
66. Пат. ФРГ 1221224 (1963); C. A., **63**, 147726 (1965).
67. J. Tsuji, J. Kiji, J. Iimamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4350 (1964).
68. G. W. Marshall, Naturforsch., **186**, 772 (1963).
69. G. P. Chiavoli, Chim. et ind., **41**, 762 (1959).
70. Франц. пат. 77716 (1962); РЖХим., **1964**, 15Н42П.
71. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Усп. химии, **33**, 1005 (1964).
72. F. Masakawa, M. Zutomi, N. Mikitake, A. Yoshihisa, Reports. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, **58**, 293 (1963).
73. T. Mizoroki, M. Nakayama, I. Andro, M. Furumi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **65**, 1049A72 (1962).
74. M. Zutomi, N. Mikitake, A. Yoshihisa, F. Masaki, Reports. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, **58**, 302 (1963).
75. M. Zutomi, N. Mikitake, A. Yoshihisa, F. Masaki, Там же, **58**, 310 (1963).
76. M. Zutomi, N. Mikitake, F. Masaki, Там же, **60**, 29 (1965).
77. T. Mizoroki, M. Nakayama, J. Appl. Chem., **18**, 456 (1968).
78. T. Mizoroki, M. Nakayama, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1477 (1966).
79. N. V. Kutepow, W. Himmels, R. Hoheneschutz, Chem. Ingr. Techn., **37**, A383, A385, A389 (1965).
80. Пат. ФРГ 1029816 (1958); C. A., **55**, 387 (1961).
81. P. Ellwood, Chem. Engng., **76**, 148 (1969).
82. Hydrocarbon Process and Petr. Refiner, **44**, 160 (1965).
83. Chem. Labor. und Betrieb, **19**, 518 (1968).
84. T. Mizoroki, M. Nakayama, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 237 (1964); **39**, 1477 (1966).

85. F. E. Paulik, J. F. Roth, *Chem. Commun.*, 1968, 1578.
86. R. G. Schultz, P. D. Montgomery, *J. Catalysis*, 13, 105 (1969).
87. Ам. пат. 3028417 (1962); РЖХим., 1963, 11Н39П.
88. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рубова, *ДАН*, 141, 363 (1961).
89. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, К. Г. Рябова, *ЖОХ*, 32, 3148 (1962).
90. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рябова, И. В. Гусева, *Там же*, 33, 1269 (1963).
91. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, *Там же*, 33, 3283 (1963).
92. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, *Там же*, 35, 120 (1965).
93. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, *Там же*, 34, 3697 (1964).
94. W. Haaf, *Brennstoff-Chem.*, 45, 209 (1964).
95. H. Koch, W. Haaf, *Chem. Ber.*, 94, 1252 (1961).
96. H. Koch, W. Haaf, *Angew. Chem.*, 70, 311 (1958).
97. J. Falbe, R. Paatz, F. Kort, *Chem. Ber.*, 97, 3088 (1964).
98. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, К. В. Пузицкий, И. В. Гусева, *ЖОХ*, 32, 2983 (1962).
99. Я. Т. Эйдус, М. Б. Ордяя, Б. К. Нефедов, *ЖОХ*, Сб. Проблемы органического синтеза, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 14.
100. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, *Нефтехимия*, 8, 343 (1968).
101. Я. Т. Эйдус, С. Д. Пирожков, К. В. Пузицкий, *ЖОрХ*, 4, 36 (1968).
102. Я. Т. Эйдус, С. Д. Пирожков, К. В. Пузицкий, *Там же*, 4, 580 (1968).
103. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, С. Д. Пирожков, *Там же*, 1214 (1968).
104. Ян Юн Бин, К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 424 (1970).
105. Ян Юн Бин, К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, *Там же*, 1971, 1779.
106. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Ян Юн Бин, *Там же*, 1970, 1673.
107. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Ян Юн Бин, *Там же*, 1972, 428.
108. S. Brewis, W. T. Dent, R. D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1539A.
109. E. R. H. Jones, T. J. Shen, M. C. Whiting, *Там же*, 1951, 48.
110. P. Ashworth, G. H. Whitham, M. C. Whiting, *Там же*, 1959, 4633.
111. G. P. Chiusoli, *Chem. e ind.*, 41, 513 (1959).
112. G. P. Chiusoli, *Angew. Chem.*, 72, 74 (1960).
113. R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzenbach, *J. Org. Chem.*, 24, 836 (1959).
114. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4628.
115. G. P. Chiusoli, *Gazz. chim. ital.*, 89, 1332 (1959).
116. G. P. Chiusoli, *Chim. et ind.*, 43, 638 (1961).
117. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Там же*, 43, 259 (1961).
118. R. F. Heck, J. C. Chien, D. S. Breslow, *Chem. a. Ind.*, 1961, 986.
119. F. Guerrrieri, G. P. Chiusoli, *J. Organometal. Chem.*, 15, 209 (1968).
120. E. O. Fischer, G. Bürger, *Naturforsch.*, 16B, 77 (1961).
121. E. O. Fischer, G. Bürger, *Там же*, 17B, 484 (1962).
122. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, *Там же*, 17B, 850 (1962).
123. G. P. Chiusoli, *Chim. et ind.*, 41, 503, 506 (1959).
124. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2013 (1963).
125. J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1437.
126. J. Tsuji, S. Imamura, J. Kiji, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4491 (1964).
127. Ам. пат. 3423456 (1969); C. A., 70, 96181 (1969).
128. Ам. пат. 3338961 (1967); РЖХим., 1969, 13Н84П.
129. G. P. Chiusoli, *Riv. Combust.*, 15, 647 (1961).
130. G. P. Chiusoli, *Angew. Chem.*, 79, 177 (1967).
131. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, A. Samegolini, *Chem. et ind.*, 44, 131 (1962).
132. Ам. пат. 3146256 (1964); РЖХим., 1966, 5Н52П.
133. Бельг. пат. 571889 (1962); РЖХим., 1963, 12Н41П.
134. Пат. ФРГ 1133720 (1963); РЖХим., 1964, 12Н48П.
135. Франц. пат. 1212892 (1960); РЖХим., 1964, 13Н50П.
136. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, *Chim. et ind.*, 43, 1022 (1961).
137. G. P. Chiusoli, G. Agnes, *Там же*, 46, 25 (1964).
138. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, G. Mondelli, *Там же*, 46, 743 (1964).
139. G. P. Chiusoli, M. Dubini, M. Ferraris, F. Guerrrieri, S. Merzoni, G. A. Mondelli, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, 2889.
140. F. Guerrrieri, G. P. Chiusoli, *Chem. Commun.*, 1967, 781.
141. F. Guerrrieri, *Там же*, 1968, 983.
142. G. P. Chiusoli, G. Cometti, *Chim. e ind.*, 45, 404 (1963).
143. E. J. Corey, M. F. Semmelhack, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2416 (1968).
144. L. Cassar, G. P. Chiusoli, *Chim. e ind.*, 48, 323 (1966).
145. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, *Там же*, 44, 1129 (1962).
146. L. Cassar, G. P. Chiusoli, *Tetrahedron Letters*, 1966, 2805.

147. G. P. Chiusoli, G. Bottaccio, *Chim. e ind.*, **47**, 165 (1965).  
 148. L. Cassar, G. P. Chiusoli, M. Foa, *Там же*, **50**, 515 (1968).  
 149. L. Cassar, G. P. Chiusoli, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3295.  
 150. M. Foa, L. Cassar, M. T. Venturi, *Там же*, **1968**, 1357.  
 151. L. Cassar, M. Foa, *Chim. e ind.*, **51**, 673 (1969).  
 152. L. Cassar, G. P. Chiusoli, M. Foa, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 285.  
 153. Англ. пат. 621520 (1949); C. A., **43**, 6650 (1949).  
 154. Ам. пат. 2556271 (1951); C. A., **46**, 1582 (1952).  
 155. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2779 (1963).  
 156. T. Yoshinobu, Ch. Yokokawa, Y. Watanabe, Y. Okuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 181 (1964).  
 157. Венг. пат. 150412 (1963); РЖХим., **1965**, 12Н29П.  
 158. B. L. Booth, R. N. Haszeldine, P. R. Mitchell, J. J. Cox, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 691.  
 159. J. Tsuji, K. Ohno, *Adv. Chem. Ser.*, **70**, 155 (1968).  
 160. J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3969.  
 161. H. Hopft, *Ber.*, **64**, 2739 (1931).  
 162. Англ. пат. 581278 (1946); C. A., **41**, 2431 (1947).  
 163. A. T. Balaban, C. D. Nenitescu, *Lieb. Ann.*, **625**, 66, 74 (1959).  
 164. J. H. Simons, A. C. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1356 (1942).  
 165. Ам. пат., 2570793 (1951); C. A., **46**, 3070 (1952).  
 166. G. Stork, M. Bersohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1261 (1960).  
 167. H. Koch, W. Haaf, *Lieb. Ann.*, **618**, 251 (1958).  
 168. H. Koch, W. Haaf, *Там же*, **638**, 22 (1960).  
 169. Ам. пат. 3349107 (1967); РЖХим., **1969**, 6Н57.  
 170. M. Kanbara, N. Sugita, K. Kudo, H. Teranishi, Y. Takezaki, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **11**, 48 (1969).  
 171. Ам. пат. 2696503 (1954); C. A., **49**, 15966 (1955).  
 172. Ам. пат. 2517898 (1950); C. A., **45**, 2505 (1951).  
 173. G. P. Chiusoli, S. Merzoni, G. Mondelli, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2777.  
 174. K. Jamamoto, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 389 (1954).  
 175. W. W. Prichard, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6137 (1956).  
 176. Ам. пат. 268051 (1954); C. A., **49**, 6308 (1955).  
 177. Ам. пат. 2734912 (1956); C. A., **50**, 10775 (1956).  
 178. C. Mazuda, C. Kikkawa, K. Zutino, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan*, **19**, 61 (1961).  
 179. M. Nakayama, T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1124 (1969).  
 180. Ам. пат. 264007 (1953); C. A., **48**, 5214 (1954).  
 181. С. Е. Якушкина, Н. В. Кислякова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1119.  
 182. В. И. Романовский, А. А. Артемьев; *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **5**, 476 (1960).  
 183. Ам. пат. 2773090 (1956); C. A., **51**, 7418 (1957).  
 184. В. И. Романовский, А. А. Артемьев, *Труды ГИАП*, вып. XV, М., 1963, стр. 202.  
 185. Ам. пат. 2565461 (1951); C., **1952**, No. 47, 7573.  
 186. Японск. пат. 2424 (1952); C. A., **48**, 2105 (1954).  
 187. N. L. Bauld, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1841.  
 188. N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4345 (1962).  
 189. G. Booth, J. Chatt, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 67.  
 190. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2499 (1962).  
 191. Японск. пат. 12865 (1966); РЖХим., **1968**, 8Н241П.  
 192. Y. Takegami, Y. Watanabe, H. Masada, Ch. Yokokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1499 (1966).  
 193. Ам. пат. 3309403 (1967); РЖХим., **1968**, 18Н77П.  
 194. J. Blum, H. Rosenman, E. D. Bergman, *J. Org. Chem.*, **33**, 1928 (1968).  
 195. H. Körber, F. Wirth, O. Hückler, *Angew. Chem.*, **72**, 867 (1960).  
 196. Пат. ФРГ 1062691 (1959); C., **1960**, No. 9, 3038.  
 197. Пат. ФРГ 1112971 (1962); РЖХим., **1963**, 9Н66П.  
 198. E. J. Corey, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1233 (1969).  
 199. J. Falbe, R. Raatz, F. Korte, *Ber.*, **97**, 3088 (1964).  
 200. Органические синтезы через карбонилы металлов. Сб. под ред. И. Венделера и Р. Пино, «Мир», М., 1970.