

УДК 547.281 : 547.313

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПОЛИНЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ СПИРТОВ И ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

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

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

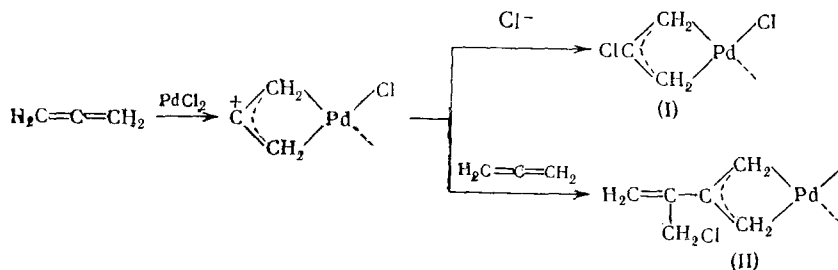
Наряду с реакциями карбонилирования окисью углерода ненасыщенных углеводородов с одной кратной связью¹ интенсивно исследуются аналогичные реакции полинепредельных углеводородов, а также различных спиртов и галоидопроизводных. Эти реакции происходят в условиях гомогенного катализа в присутствии катализаторов 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 ПОЛИНЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

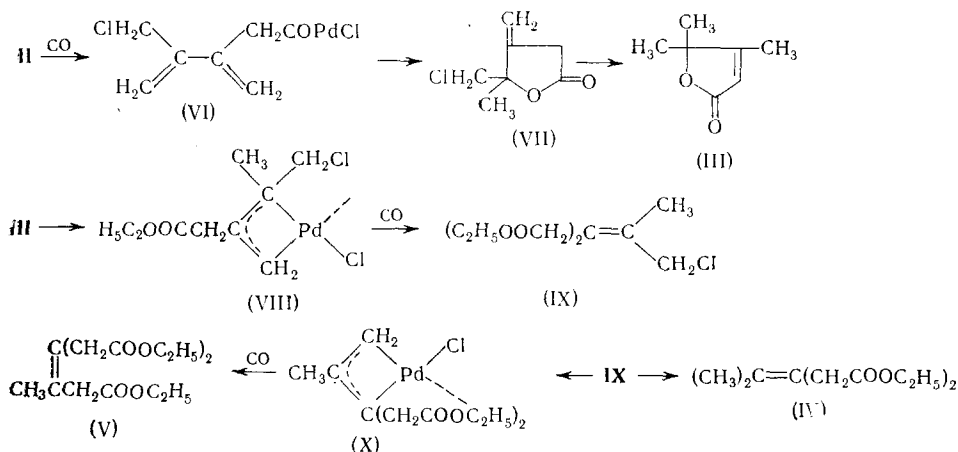
1. Реакции в присутствии катализаторов на основе металлов VIII группы

а. *Енины и диены*. Винацетилен карбонируется при помощи $Ni(CO)_4$ труднее, чем углеводороды с одной лишь тройной связью. При этом образуется в основном циклический димер α -виналакриловой кислоты². Реакция ускоряется добавкой пиридина^{3, 4}. Карбонилировать диацетилен не удалось⁵.

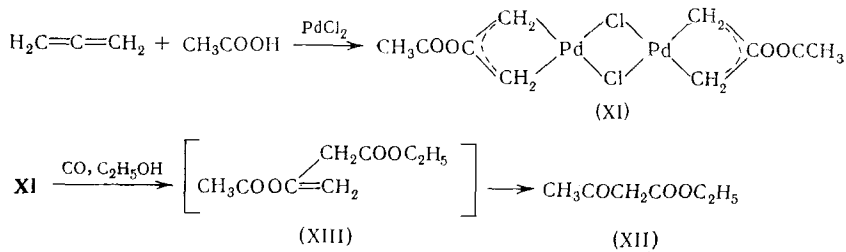
б. *Диены и полиены*. Аллен с $PdCl_2$ образует в бензольном растворе комплекс (I), а в метанольном — комплекс (II)⁶⁻⁸:



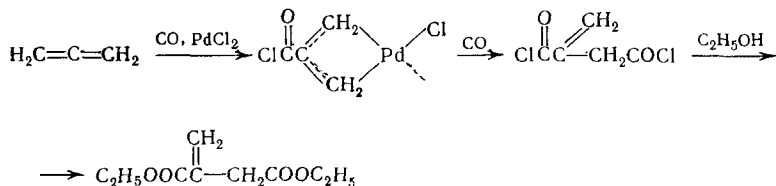
Исследовано образование производных β,γ -ненасыщенных кислот из π -аллильных комплексов палладия⁹⁻¹². При 100° и давлении CO 100—110 атм из комплекса (I) в спиртовой среде образуется эфир 3-хлорбутен-3-овой кислоты¹³, а из комплекса (II) — γ -лактон 4-окси-3,4-диметилпентен-2-овой кислоты (III), ненасыщенный диэфир 3-изо-пропилиденглутаровой 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- μ -хлор-бис-(2-ацетокси- π -аллил) дипалладиевый комплекс (XI), а из комплекса (XI) в бензоле при 100° и давлении CO 100 атм — соединение (XII), вероятно с промежуточным образованием XIII:



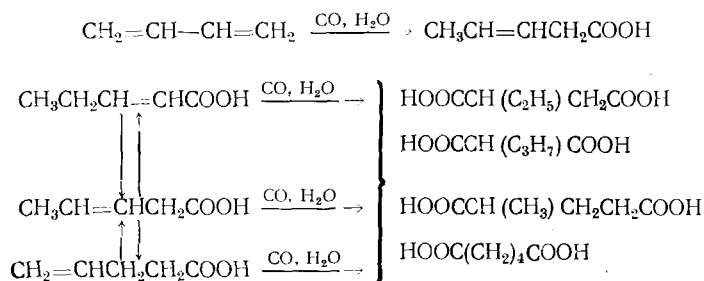
Из аллена и CO в этаноле получен с низким выходом эфир итаконовой кислоты¹³:



В присутствии малых количеств $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ или RuCl_3 в метаноле при 150° и давлении CO 900 атм аллен превращен в метиловый эфир метакриловой кислоты (18%) и диметиловый эфир α,α -диметил- α -метиленглутаровой (23%) кислот, а при добавке пиридина — в метиловые эфиры метакриловой и 1,3,4-триметилциклогексен-3-карбоновой кислот.

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

Бутадиен при карбонилировании с промежуточным образованием винилциклогексена дает смесь дикарбоновых кислот¹⁵. Рудковский с сотр.^{16–21} получили из бутадиена, СО и Н₂О в присутствии Со₂(СО)₈ при 160—200° и 250 атм пентен-3-овую кислоту и продукты ее (и ее изомеров) карбонилирования — ненасыщенные С₆-дикарбоновые кислоты:

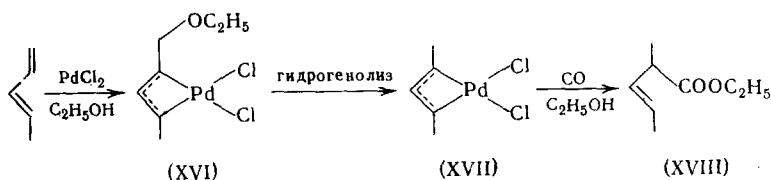


с примесью валериановой кислоты. Этот процесс осуществлен благодаря добавке пиридина, который реагирует с ненасыщенными ацилкарбонилами и тем самым предотвращает побочные реакции^{22, 23}. В отличие от α,α'-дипиридила использование γ,γ'-дипиридила в качестве растворителя способствовало повышению выхода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

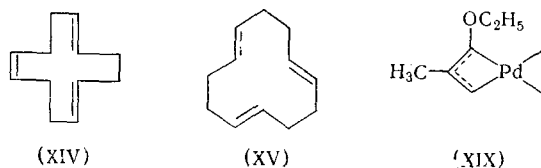
Наилучший катализатор реакции в растворе пиридина — карбонил Со. Карбонилы Rh и Ir обладают более низкой активностью и селективностью. Карбонил Fe малоактивен, а карбонил Ni вообще не активен. Селективность (по пентен-3-овой кислоте) падает в ряду Со>Rh>Ir²⁰. Присоединение элементов Н—СООН может идти 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 кислоты¹⁶. Скорости реакции образования пентен-3-овой кислоты (выход до 95%) и С₆-дикарбоновых кислот (до 65%) прямо пропорциональны концентрации катализатора и бутадиена, уменьшаются с ростом концентрации Н₂О и проходят через максимум с повышением концентрации пиридина и давления СО²¹. 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 *цис-транс*-изомеризация диена, однако геометрическая конфигурация диена существенно не влияет на скорость реакции. Пиперилен побочно гидрируется в пентан¹⁷. Карбонилирование бутадиена в присутствии Pd-катализаторов, например Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂/HCl идет при температуре ~120° с образованием пентен-2-овой кислоты^{26–28}. Родиевые катализаторы в отсутствие пиридина способствуют образованию ненасыщенных эфиров из сопряженных диенов²⁹.

Из СО и *цис-транс-транс*- или *транс-транс-транс*-форм циклододекатриена-1,5,9 (XIV) и (XV) в присутствии тонкодисперсного металла, соли или карбонила (Ni или Со) получены циклододеканкарбоновая кислота или (в метаноле) ее эфир с выходом 60%, а также циклододекадиен, циклододецен и циклододецилкарбинол³⁰.

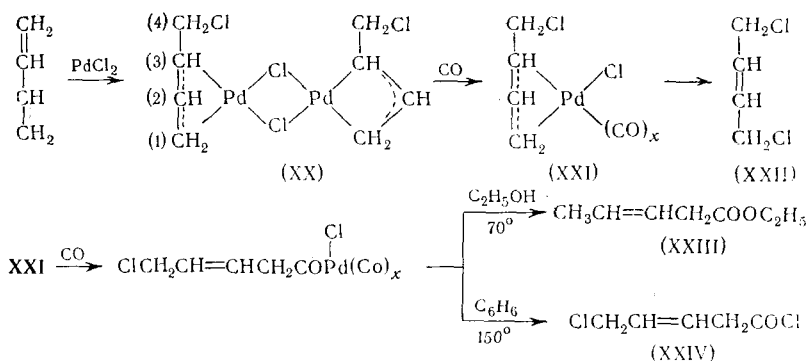
Карбонилирование пиперилена в растворе этанола под действием малых количеств PdCl₂ при 110° и 120 атм идет через этокси-π-аллильный (XVI) и симметричный (XVII) комплексы с образованием эфира

(XVIII) ³¹:


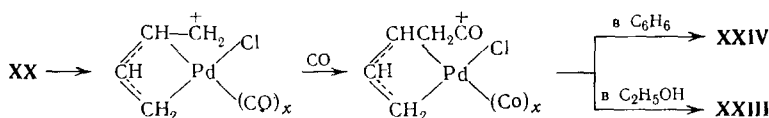
Представление о промежуточном образовании комплекса (XVI) основано на данных ³² о том, что карбонилирование бутадиена и изопрена идет через комплекс (XIX), который претерпевает гидрогенолиз, на что



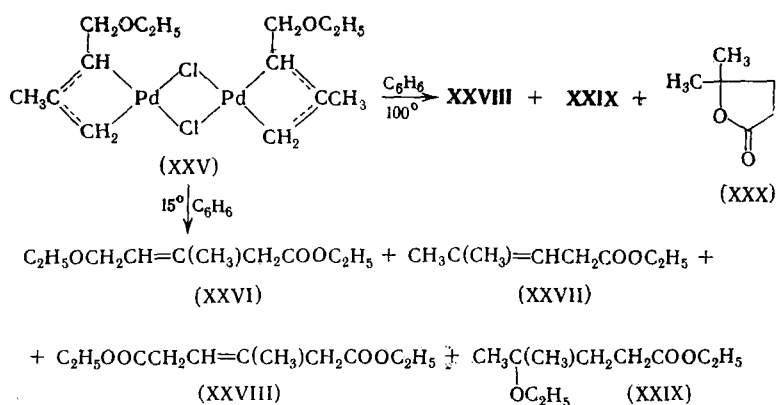
указывает получение эфиров пентен-3-овой и 4-метилпентен-3-овой кислот. В присутствии PdCl_2 в зависимости от условий реакции образуются разные производные ненасыщенных кислот в соответствии с двумя направлениями атаки CO на промежуточный комплекс:



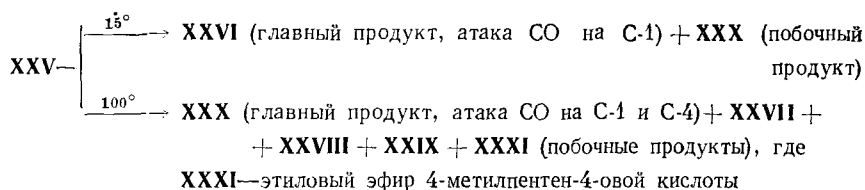
При реакции в бензоле отношение выходов $\text{XXIII} : \text{XXIV} = 3 : 2$, а в этаноле $1 : 2$. Соединение (XXIII) образуется при атаке CO на атом C-1 с последующим гидрогенолизом и отщеплением Cl от атома C-4. Возможна также атака CO на C-4 с гидрогенолизом при C-1. Продукт (XXIV) может образоваться при атаке CO на атом C-4 с возникновением промежуточного иона карбония и атакой хлора на атом C-1 ³²:



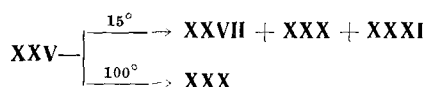
При реакции с изопреном атака CO по атомам C-1 или C-4 приводит к образованию разных продуктов:



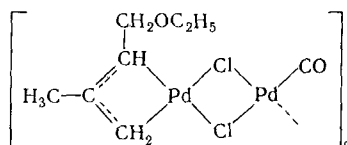
В комплексе (XXV) этоксигруппа у С-4 легко отщепляется, как и хлор у XX, с образованием иона карбония. В бензоле образуется смесь хлорангидридов и сложных эфиров главным образом в результате атаки СО на атом С-1 при комнатной и на атомы С-1 и С-4 при повышенной температуре. При комнатной температуре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



При введении HCl в реакционную среду при комнатной температуре происходит атака СО по атому С-4 и гидрогенолиз:



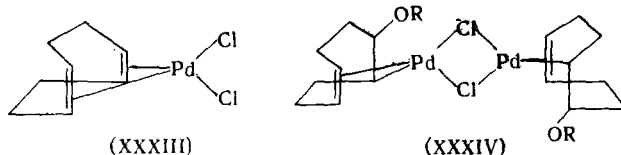
При комнатной температуре в бензоле и спирте образуется новый комплекс (XXXII) ³³:



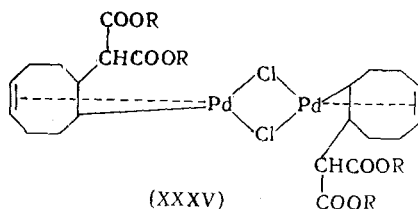
(XXXII)

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 Na₂CO₃ на XXXIII в спирте ³⁴ биядерный мостиковый комплекс (XXXIV) при реакции с СО в бензоле при 60° превращается в эфир 8-

метоксициклооктен-4-карбоновой кислоты ³⁵:



Циклооктадиен-1,3 дает эфир циклооктен-2-карбоновой кислоты с низким выходом. При обработке **XXXIII** избытком этилового эфира малоновой кислоты в присутствии Na_2CO_3 получен комплекс (**XXXV**) ³⁶:

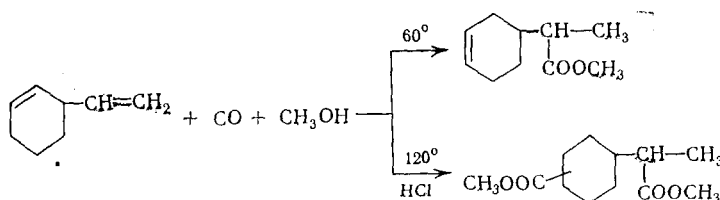


Циклододекатриен-1,5,9 образует моно- и диэфиры без размыкания цикла. Триэфиры не обнаружены ³⁷.

В присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при 165° и давлении CO 70 атм получают циклические кетоны: из гексадиена-1,5—2,5-диметилциклопентанон (35%) и 2,5-диметилциклопентенон-2 (6%); из пентадиена-1,4—2-метилциклопентанон; из гептадиена-1,6—2-метил-5-этилциклопентанон ³⁸.

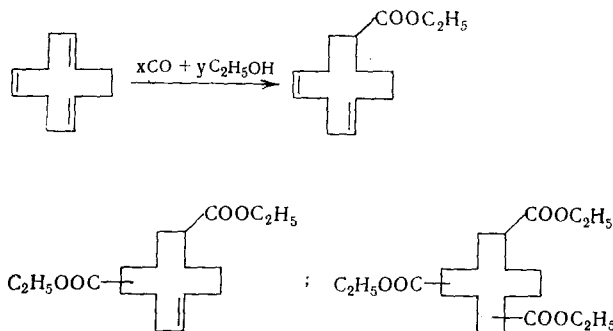
Галогениды и хелатные соединения металлов VIII группы, в частности ацетилацетонат Ru^{III} , катализируют реакции диолефинов, CO и H_2O в среде пиридина с образованием насыщенных одноатомных спиртов. Из бутadiена получены амиловый и изоамиловый спирты, из гексадиена-1,5—гептанол-1, гепталь-1 и дигексенилкетон ^{39,40}.

Комплексные соединения Pd , Pt и Ni , с такими лигандами, как Cl^- , Br^- , 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° и давлении CO до 2000 атм с образованием сложных эфиров ⁴¹. В присутствии комплексов общей формулы L_mPdX_n , где L —лиганд, например, фосфин, натрил, амин, олефин; X —кислотный остаток, $m+n=3-4$, карбонируются неустойчивые полиены. Наибольшая каталитическая активность наблюдается при $\text{X}=\text{Cl}^-$ и Br^- . Каталитическая активность этих комплексов проявляется даже при концентрациях 0,05% и менее при $50-140^\circ$ и 300—700 атм ⁴². Реакция винилциклогексена, катализируемая комплексами Pd , протекает по схеме ⁴²:



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

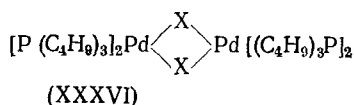
ди- и триэфиры с выходом до 90% на прореагировавший триен^{37, 42}:



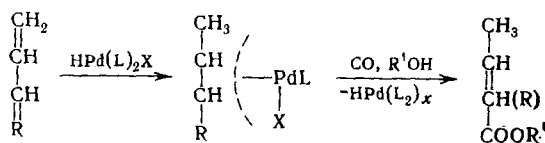
Реакцию применяют в промышленности для синтеза 1,3-тридекактама^{42, 43}. Комплекс ди-μ-хлор-ди-π-критилдипалладия при карбонилировании превращается в пентен-3-овую кислоту⁴⁴.

Из бутадиена и СО в присутствии карбониллов Rh и HCl получают с невысокими выходами α-метилбутиролактон и 1,3-дихлорбутан⁴⁵, а в присутствии карбониллов Rh⁴⁶ или PdCl₂^{32, 47} в среде спирта — эфиры пентен-3-овой кислоты. Олефины легко реагируют с PdCl₂ с образованием π-комплексов или π-аллильных комплексов⁴⁸. Бутадиен-1,3 и PdCl₂ дают 1-(хлорметил)-π-аллилпалладийхлорид³³. Комплекс PdCl₂ с бутадиеном под действием СО в бензоле при 20° и 50 атм 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-2⁴⁷.

Комплексы Pd обладают различной каталитической активностью⁴⁹. Хлор- или бромпалладаты натрия позволяют получать эфиры пентен-3-овой кислоты из бутадиена при 70° и 1000 атм с выходом лишь 1—2%, а иодпалладаты натрия — 35—40%. Модифицирование катализатора добавкой (C₄H₉)₃P повышает каталитическую активность и делает катализатор термически стойким до 150°. Выход эфиров повышается в случае PdI₂ до 68%, а в случае PdCl₂ — до 20%. Наиболее активным оказался мостиковый Pd-комплекс (XXXVI):



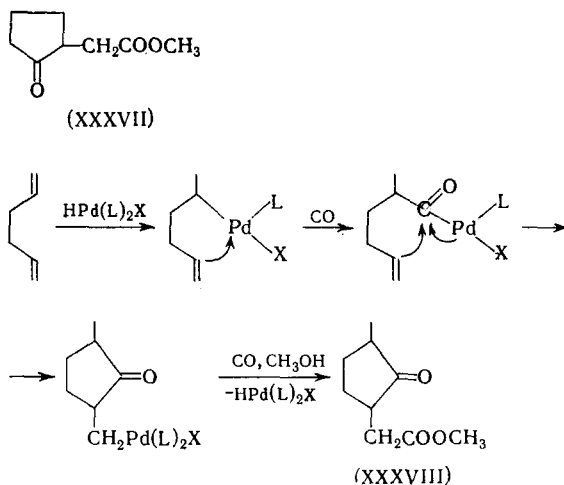
Эфиры β,γ-ненасыщенных кислот получают из сопряженных диенов по общей схеме:



(L — лиганд: X = Cl, Br, I)

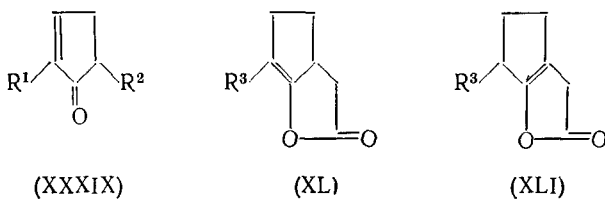
Пентадиен-1,3 дает метиловый эфир 2-метилпентен-3-овой кислоты (выход 34%), цикlopentadiен — цикlopентенкарбоновой-2 (70%), 2,3-диметилбутадиен-1,3 — 3,4-диметилпентен-3-овой (50%), изопрен — 3-метилпентен-3-овой (15%), 4-метилпентен-3-овой (38%) и 4-метилпентен-4-овой (10%) кислот. Несопреженные диены реагируют с СО и CH₃OH в

присутствии $\text{PdI}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$ при 150° и 1000 атм быстрее, чем сопряженные, с образованием ненасыщенных моноэфиров и насыщенных диэфиров⁵⁰. Циклооктадиен-1,5 превращается в метиловый эфир циклооктен-карбоновой-5-кислоты (45%) и диметиловый эфир насыщенной дикарбоновой кислоты (30%); циклооктадиен-1,3 — в моноэфир (14%) и диэфир (3%). Из α,ω -диенов образуются наряду с ненасыщенными моноэфирами и насыщенными диэфирами также соединения с кетонной группой: из пентадиена-1,4 — циклический γ -кетэфир (XXXVII) (10%), из гексадиена-1,5 — соединение (XXXVIII) (50%):



Гептадиен-1,6 дает лишь следы кетонных продуктов. Добавка *p*-толуолсульфокислоты к Pd-комплексу позволяет снизить давление с 1000 до 250 атм и повысить скорость реакции, а добавка основания, например $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ снижает скорость реакции⁵⁰. В присутствии 1% $\text{PdI}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$ из циклооктадиена-1,5 в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) (150° , 1000 атм) получен бицикло-[3,3,1]-нонен-2-он-9⁵¹, а в присутствии PdCl_2 при 100° и 100 атм — эфиры циклооктен-4-карбоновой и циклооктандикарбоновой кислот^{35,52}.

α,ω -Диены в ТГФ превращаются в присутствии $\text{PdI}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2$ при 200° и 1000 атм в ненасыщенные кетоны и лактоны: пентадиен-1,4 — в 2-метилциклопентен-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-диметилциклопентен-2-он (XXXIX, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$) и энлактоны (XL и XLI, $\text{R}^3=\text{CH}_3$); гептадиен-1,6 — в 5-этил-2-метилциклопентен-2-он (XXXIX, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$).



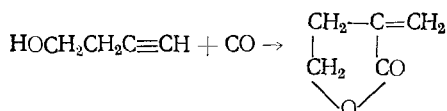
Вероятно, перед карбонилированием гептадиен-1,6 изомеризуется в гептадиен-1,5. Присоединение одной молекулы CO к диенам-1,4 и 1,5 при-

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 $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -тетраметиладипиновая кислота с выходом 2—3% наряду с монокрбоновыми кислотами (20—40%), такими, как 2,5-триметилкапроновая, димерная кислота C_{17} и 1,2,4-триметилциклопентанкарбоновая 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%)⁵⁵. 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, расположенном 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 углерода⁵⁶.

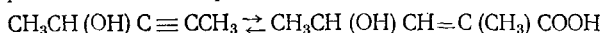
III. КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ

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» СО. К ним относятся, например, алкил, арил, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{COOCH(R)}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$. Заместители типа Б, «отталкивающие» СО, способствуют ее присоединению к другому атому углерода при тройной связи. К ним относятся: $-\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$. Если в соединении $\text{XC}\equiv\text{CY}$ заместители Х и Y принадлежат к типу А, то карбонилирование происходит быстро. Когда Х относится к типу А, а Y к типу Б, реакция также идет достаточно быстро с образованием соединения $\text{XC}(\text{COOH})=\text{CHY}$. Если Х 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 карбонируется легко и гладко¹. 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 α -метиленбутиролактон^{4, 5, 57}:



Из пропаргилового спирта и СО в этиловом спирте в присутствии стехиометрических количеств $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 55° 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 каталитическими 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 реакции⁵⁸. Вторичные α,β -ацетиленовые карбинолы легко вступают в реакцию с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с образованием непредельных кислот:



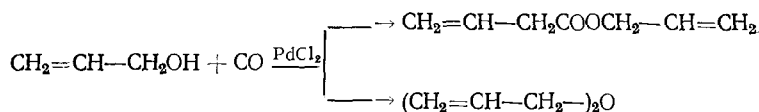
В аналогичных условиях со стехиометрическими количествами $\text{Ni}(\text{CO})_4$ третичные α,β -ацетиленовые карбинолы, например диметилэтинилкарбинол, в реакцию почти не вступают⁵⁷, однако в безводном бутаноле с добавкой HCl этот карбинол дает при комнатной температуре и атмосферном давлении продукт, содержащий $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ ⁵⁹. Ацетат пропилэтинилкарбинола в смеси этанола с уксусной кислотой легко реагирует с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 70° с образованием $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OSOCCH}_3)\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$ (40%)⁵⁹.

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

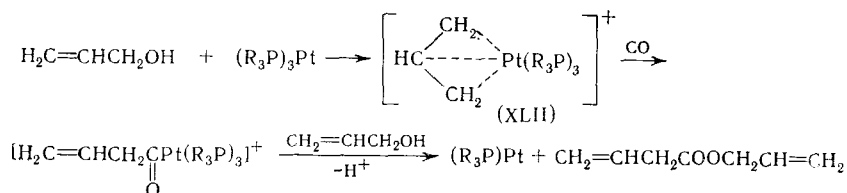
Пропаргиловый спирт в метанольном растворе HCl в присутствии малых количеств Pd/C при 100° и давлении СО 100 атм дает метиловые эфиры итаконовой (63%) и аконитовой (10%) кислот с примесью метилового эфира 2-метоксиметилакриловой кислоты. Аналогично реагируют замещенные пропаргиловые спирты⁶¹.

6. *Олефиновые спирты.* Алифатические 2,3- и 3,4-ненасыщенные спирты и их алкилзамещенные в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или RhCl_3 в бензоле при 200—250° и 300 атм реагируют с CO с образованием γ - или δ -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 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁶². При давлении CO 100—300 атм и 100—170° в присутствии 6—10% H_2 с катализатором $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ из аллилового спирта получается γ -бутиролактон с выходом 60%. Добавка пиридина ускоряет реакцию, а использование ацетонитрила и его производных в качестве растворителей способствует росту скорости и избирательности^{63—65}.

Особенность Pd-катализаторов в реакции карбонилирования аллиловых спиртов выражается в том, что при этом может сохраниться кратная связь и образоваться сложный эфир β -ненасыщенной кислоты^{42, 66}. Аллиловые спирты в этаноле в присутствии PdCl_2 при 80—120° и 100 атм дают этиловые эфиры β, γ -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 кислоты⁶⁷. 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:

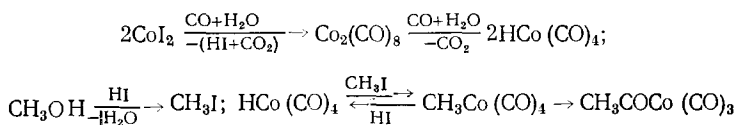


π -Аллильный комплекс (XLII) образуется при 1000 атм и 200° из аллилового спирта и катализатора⁶⁸.

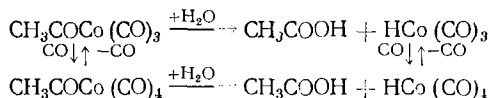
Взаимодействием аллиловых спиртов с CO в присутствии ацетилена, спирта, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и HCl получают диеновые кислоты с промежуточным образованием аллилгалогенидов^{69, 70}.

в. *Насыщенные спирты.* Результаты более ранних исследований карбонилирования насыщенных спиртов с применением катализаторов на основе металлов VIII группы приведены в работе⁷¹. 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° и содержании воды в метаноле 30—70 мол%^{72, 73}. Конверсия метанола в кислоту составляет 50—80% при содержании CH_3COOH в продуктах реакции 40—60%. Процесс идет через промежуточное образование метилацетата⁷²,

причем константа скорости реакции пропорциональна $[\text{CO}]^2$, а ее зависимость от температуры (по Аррениусу) не линейна⁷⁴. 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%⁷⁵. Замена KI на I_2 неблагоприятно сказывается на активности катализатора⁷⁶. Спектральным методом показано, что при избытке ионов I^- большая часть Co^{II} образует вместо карбонилков тетраэдрический комплексный ион $[\text{Co}(\text{OSCOCH}_3)_{4-n}\text{I}_n]^{2-}$, где $n=1-4$. Содержание этого иона возрастает с течением реакции. Добавка CH_3COOK влияет на направление реакции. При отношении $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{Co}^{\text{II}}=1-2$ скорость реакции максимальна, а образование CH_3OSCH_3 тормозится; если же это отношение равно 4, то реакция не идет. Добавка CH_3COOK ускоряет образование карбонила Co^{II} ⁷⁷. Аналогично влияют и ацетаты лития, натрия, магния и марганца, пропионат калия, бензоат натрия⁷⁸. Производительность катализатора составляет 0,1—0,2 кг/л·час⁷⁷. При достаточном количестве воды побочно образующиеся $\text{CH}_3\text{COOSCH}_3$ и CH_3OSCH_3 гидролизуются с образованием CH_3OH ⁷⁹. Селективным катализатором также является ацетат никеля, модифицированный I_2 ⁸⁰. 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 месяц⁷⁹. В США и ФРГ по этому способу работает несколько больших заводов⁸¹⁻⁸³. 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 $\text{Co}(\text{OSCOCH}_3)_2$ и иодидов натрия, калия, лития, кальция при концентрации катализатора 1—20 мол. %, температуре 180—220° и давлении 300—500 атм реакцией метанола со смесью $\text{CO} : \text{H}_2$ (1,5 : 1) получают эфиры уксусной кислоты (40—60%), ацетальдегид и продукт его гидрирования — этанол⁸⁴.

Для карбонилирования метанола в условиях гомогенной реакции применяют Rh - и Ir -катализаторы, например, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}(\text{CO}) \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, модифицированные галогенидами и галогенами (I_2 , HI , CaI_2 в растворе бензола, воды, метанола, нитробензола, уксусной кислоты)⁸⁵. Эти катализаторы активны при 175—250° и низком давлении, даже ниже атмосферного, причем селективность достигает 99%.

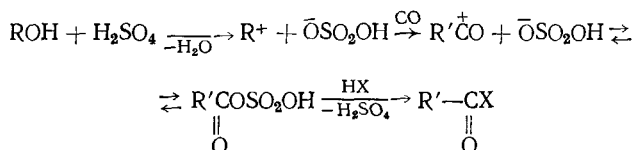
В присутствии катализатора $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{C}$, модифицированного CH_3I или HI , в условиях гетерогенного катализа при 1—15 атм конверсия метанола в уксусную кислоту и ее метиловый эфир составляет 93%⁸⁶.

Карбонилированием спиртов в присутствии α -оксидов и карбонилков Co , Rh и Ir при ~300 атм и 120—250° синтезированы⁸⁷ сложные эфиры оксикарбоновых 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 работе⁷¹.

Карбонилирование насыщенных спиртов при давлении CO 50—90 атм и 15—70° осуществляется в присутствии 96—98%-ной H_2SO_4 в две стадии⁸⁸. На первой стадии взаимодействуют исходный спирт, CO и H_2SO_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 R' — радикал, изомерный R , но более разветвленный, $\text{X} = \text{OH}$, OR'' . При использовании алифатических спиртов C_3 — 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 α -положении. Из пропилового и изопропилового спиртов получают изомасляную кислоту, из n -бутилового спирта — α -метилмасляную кислоту, из изобутилового спирта — триметилуксусную, из n -амилового — смесь α, α -диметилмасляной и α -этилмасляной (1,7 : 1) кислот; из изоамилового спирта — α, α -диметилмасляную кислоту. Общий выход кислот и эфиров из спиртов C_6 — C_{10} составляет 70—95% и мало зависит от молекулярного веса спирта⁸⁹. Из циклогексанола получаются 1-метилциклопентанкарбоновая и циклогексанкарбоновая кислоты (2 : 1), из циклопентанола — циклопентанкарбоновая и *цис*-декалинкарбоновая-9 кислоты (20 : 1), из p -ментола — p -ментанкарбоновая кислота⁹⁰. С повышением давления CO в интервале 5—75 атм возрастает суммарный выход эфиров при карбметоксилировании, причем в случае изобутилового спирта содержание эфира триметилуксусной кислоты не зависит от давления CO и составляет ~80%⁹¹, а в случае n -амилового спирта содержание эфира α -этилмасляной кислоты возрастает за счет эфира α, α -диметилмасляной кислоты; суммарный выход эфиров при 70 атм составляет 82—86%⁹². Состав продуктов карбметоксилирования n -амилового спирта практически не зависит от мольного отношения H_2SO_4 : спирт в интервале 4—10. Оптимальная температура на первой стадии реакции ~60°⁹³.

Синтез карбоновых кислот из спиртов проводят в присутствии H_2SO_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 олефины⁹⁴. Это показывает, что спирты при действии кислотного катализатора могут и не дегидратироваться в олефины, а непосредственно образовывать карбониевые ионы, вступающие далее в реакцию с CO .

Из неопентилового спирта получается α, α -диметилмасляная кислота, из 2,2-диметилбутанола-1 — смесь α, α -диметилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот (1 : 2), из 1-метил-1-метилолциклопентана — 1-

метилциклогексанкарбоновая кислота. В случае 1-метил-1-метилолциклогексана и его гомологов углерод метилольной группы вступает в боковую алкильную группу. 1-Метил-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^{95, 96}; 1-оксиадамantan превращается в адамантанкарбоновую кислоту⁹⁷.

Двупервичные диолы при карбонилировании дают, главным образом, непредельные монокарбоновые кислоты и лактоны с примесью дикарбоновых кислот. Из нонандиола-1,9 получается $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилпимелиновая кислота (33%), из декандиола-1,10 — $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилпробковая (7%)⁵⁵. 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 $n=4-8$, $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, увеличение размера алкильных групп не влияет на ход реакции, если сохраняется расстояние между HO-группами. Из 2,7-диметилоктандиола-2,7 ($n=4$) образуется смесь четырех изомерных циклических монокарбоновых кислот C_{11} с выходом $\sim 70\%$. 3,8-Диэтилдекандиол-3,8 и 5,10-ди-*n*-бутилтетрадекандиол-5,10 ($n=4$) дают лишь монокарбоновые циклические кислоты ($\sim 70\%$), 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 ($n=7$) получают дикарбоновые кислоты (61—63%). Общий выход смесей карбоновых кислот составляет 87%, причем они состоят главным образом из $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилсебаценовой и, соответственно, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -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 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетраметилдодекандиовой, и монокарбоновых кислот (15%), наряду с полимерными кислотами (20%), нейтральным маслом (15%) и полимерами (10%)⁵⁵.

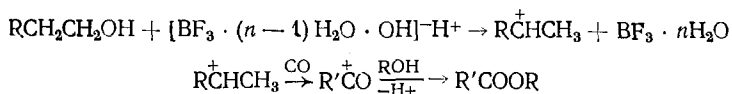
Сложные эфиры карбоновых кислот получают двухстадийным синтезом из спиртов и HCOOH в присутствии большого избытка H_2SO_4 при атмосферном давлении; при этом на второй стадии реакции заменяют воду на спирт. Таким образом синтезируют метиловые эфиры α, α -диметил- и α -этилалкановых кислот из предельных спиртов C_4-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 молекулы⁹⁸. Этим же методом карбметоксилируют 1-метил-, 1-этил-, 1-пропилциклогексанола 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-этилциклопентанола — метиловых эфиров 1-метилциклопентанкарбоновой (1%) и, соответственно, 1-метилциклогексанкарбоновой (4%) кислот⁹⁹.

При карбонилировании насыщенных спиртов окисью углерода в качестве катализатора применяют также конц. H_3PO_4 . Оптимальная температура реакции лежит в интервале $125-175^\circ$, т. е. на 100° выше, чем при реакции в присутствии H_2SO_4 . Оптимальное давление CO — 70—80 атм.

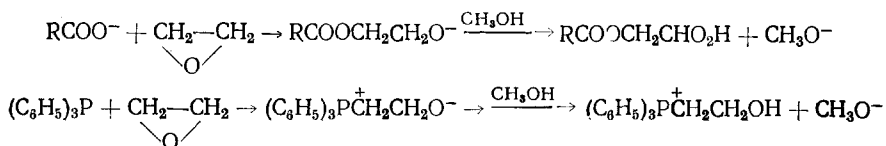
Изменение мольного отношения ортофосфорной кислоты к спирту в интервале 10 : 1—2,5 : 1 существенно не сказывается на течении реакции.

Ортофосфорную кислоту можно применять в реакции многократно¹⁰⁰. Основными продуктами карбонилирования предельных спиртов C_4 — C_7 являются сложные эфиры этих спиртов и α, α -диметил-, α -метил- α -этил- и α -этилалкановых кислот и сами кислоты — производные мономерной, димерной и тримерной форм исходного спирта, а также продуктов диспропорционирования карбониевых ионов, образующихся из исходного спирта. Из цикlopentанола и циклогексанола получают только соответствующие свободные кислоты, преимущественно производные димерной формы: из цикlopentанола — смесь *цис*- и *транс*-декалинкарбоновых-9 кислот, из циклогексанола — помимо производных димерной формы получают в небольших количествах 1-метилциклопентанкарбоновая и циклогексанкарбоновая кислоты^{101–103}.

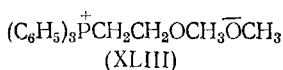
Гидраты BF_3 — активные катализаторы карбонилирования спиртов. Из 2-метилпропанола-1 в присутствии $BF_3 \cdot 2H_2O$ при 100° и давлении CO 100 *атм* получают триметилуксусная кислота с выходом, достигающим 76%, или ее изобутиловый эфир с выходом до $\sim 90\%$ ¹⁰⁴. Из пентанола-1 и 3-метилбутанола-1 в присутствии $BF_3 \cdot H_2O$ образуется смесь карбоновых кислот, содержащая главным образом α, α -диметилмасляную кислоту. Из пентанола-1 кроме того образуются α -метилвалериановая и α -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 α, α -диметилмасляной кислоты, выход которых с уменьшением содержания воды проходит через максимум при использовании $BF_3 \cdot 2H_2O$ ¹⁰⁵. Из гексанола-1 получены гексиловые эфиры α, α -диметилвалериановой и α -метил- α -этилмасляной кислот с максимальным выходом 76 и 30% соответственно. Реакция идет лишь в присутствии катализатора $BF_3 \cdot 1,5H_2O$ ¹⁰⁶. Из гептанола-1 образуются гептиловые эфиры α -метил- α -этилвалериановой и α, α -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 идет¹⁰⁶. 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 катализатора¹⁰⁷. 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 *атм* и температуре 170° . При весовом отношении соли к окиси олефина 1 : 10 метилформиат получают с выходом до 64%. Каталитическую активность приписывают алкоксиону, образующемуся при применении катализаторной системы окись этилена — трифенилфосфин по схеме:



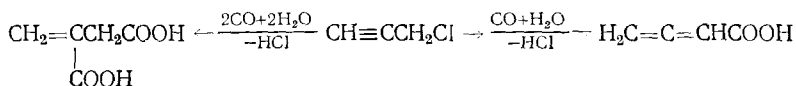
Истинным катализатором последней реакции считают ¹⁰⁸ соединение (XLIII), образующееся из спирта, окиси олефина и основания:



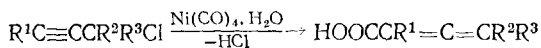
IV. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Галоидопроизводные ацетиленового ряда

α -Йодацетилены под действием $\text{Ni}(\text{CO})_4$ восстанавливаются в ацетиленовые углеводороды, которые далее не карбонируются ^{4, 57, 109}. α -Хлорацетилены реагируют с образованием алленовых кислот в смеси с замещенными малоновыми кислотами и кетонами. β - и γ -Галоидоацетилены вступают в реакцию карбонилирования тем легче, чем дальше находится галоид от тройной связи ¹¹⁰⁻¹¹². Из хлористого пропаргила, CO и H_2O под действием $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуется с выходом 70% смесь бутадиев-2,3-овой и итаконовой кислот ¹¹²:



В присутствии малых количеств воды итаконовая кислота является главным продуктом реакции ¹¹¹. При взаимодействии бромистого пропаргила с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при выделении CO ¹¹³. Получение алленовых кислот в буферном водно-спиртовом растворе по реакции:

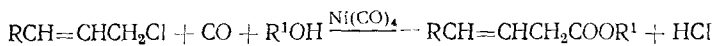


предпочтительнее синтеза их при помощи реактивов Гриньяра и CO_2 . Возможность первоначальной перегруппировки α -хлорацетилена в хлораллен исключается, так как в тех же условиях хлораллен в реакцию не вступает ¹¹⁴.

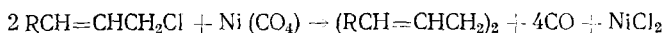
Хлористый пропаргил в растворе метанола дает с CO в присутствии PdCl_2 при ~20° и 100 атм метиловый эфир итаконовой кислоты с выходом 66% наряду с малыми количествами метилового эфира 3-хлорбутен-3-овой кислоты ⁶¹.

2. Галоидопроизводные этиленового ряда

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



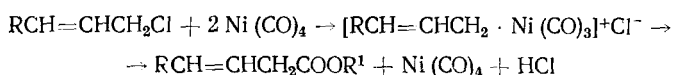
Побочно идет реакция:



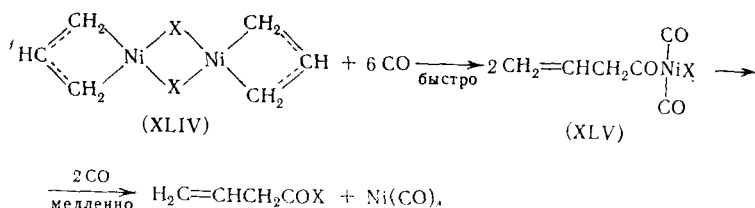
Из хлористого аллила получается кротоновая кислота в результате изомеризации образующейся сначала винилуксусной кислоты ¹¹², из хлористого кротила — пентен-3-овая кислота, из 1-хлор-4-цианбутена-2 мо-

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

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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNi}(\text{CO})_3$ в смеси метанола с бензолом¹¹⁹. При карбонилировании *бис*- π -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^{120, 121}. При карбонилировании аллилгалогенидов при 100° и давлении CO 50 атм основным продуктом является метиловый эфир винилуксусной кислоты. Этот эфир получается и при карбонилировании *бис*- π -аллилникельбромид¹²². Реакция представлена схемой¹²³:



Карбонилирование аллилгалогенидов проводят при более мягких условиях. При реакции π -аллилникельйодида с CO в эфире при 0° с помощью ИК-спектроскопии обнаружены карбонил никеля и бутеноил-йодид. Выделен нестабильный промежуточно образующийся димер — π -аллилникельгалогенид (XLIV), который может существовать в эфирном растворе при 0° и быстро реагировать с CO с образованием бутеноилникелькарбонилгалогенида (XLV)¹²⁴:

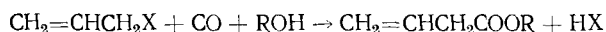


Соединения благородных металлов являются активными катализаторами карбонилирования непредельных галондопроизводных окисью углерода. В присутствии PdCl_2 идет одновременно дегалогенирование, причем повышение температуры способствует образованию производных непредельных кислот. Из хлористого винила в бензольном растворе получается хлорангидрид β, β -дихлорпропионовой кислоты, а в спиртовом растворе, насыщенном HCl , при 130° и 600 атм — этиловый эфир этой кислоты; при 80° и 100 атм — смесь этиловых эфиров β -хлорпропионовой и пропионовой кислот. Из хлористого аллила в бензольном растворе при комнатной температуре и 100 атм 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 изомаляной кислот, при 80° и 100 атм в спиртовом растворе — смесь этиловых эфиров масляной, изомаляной и β -хлоризомаляной кислот. Эти реакции катализируют также металлический палладий и палладий на угле, окиси алюминия или цеолитах.

Комплекс PdCl_2 с аллилхлоридом при нагревании реагирует с образованием хлорангидрида бутен-3-овой кислоты^{9, 42, 67, 125–127}. Этот ком-

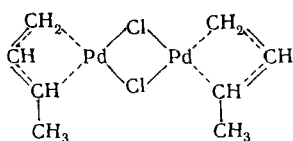
плекс катализирует карбоилирование окисью углерода аллилхлоридов с образованием хлорангидридов или эфиров алкен-3-овых кислот¹¹.

В присутствии комплекса $\text{PdCl}_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ карбоилирование аллилхлоридов также идет с сохранением двойной связи:



где X — галоид, R — алкил или арил⁶⁶. Лигандами PdCl_2 могут также служить пиридин, бензонитрил и другие соединения.

1-Хлорбутен-2 и 3-хлорбутен-1 реагируют с CO в присутствии ди-п-аллилхлорпалладия при 100° и 150—180 атм через промежуточный комплекс (XLVI):



(XLVI)

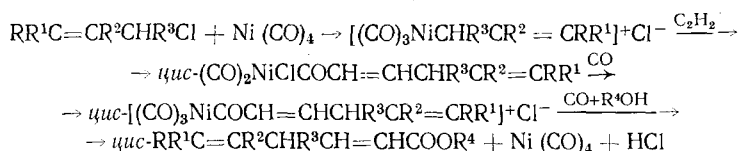
с образованием хлорангидрида пентен-3-овой кислоты с выходом 80%. Из 1-хлор-2-метилпропена-2 получаются хлорангидриды 3-метилбутен-3-овой и 3-метилбутен-2-овой кислот¹¹. При получении галоидангидридов кислот карбоилированием аллилхлоридов в присутствии металлических Pd и Rh, их комплексов или солей реакция ускоряется добавками ацетилена, циклогептадиеновых и цикlopentadiеновых углеводородов, индена, флуорена¹²⁸.

3. Аллилгалогениды в присутствии ацетилена

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

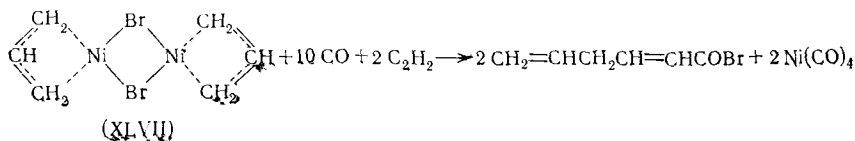


где X — галоген. Хлористый аллил превращается в гексадиен-2,5-овую кислоту и ее метиловый, этиловый и другие эфиры, которые обладают приятным запахом и являются устойчивыми соединениями. Из хлористого кротила получается гептадиен-2,5-овая, из метакрилхлорида — 5-метилгексадиен-2,5-овая кислота. Вторичные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

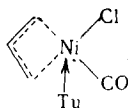


цис-Конфигурация алкеноильного комплекса, благоприятная для циклизации, подтверждается также образованием уксуснокислых эфиров фенолов с выходом до 97% при взаимодействии получающихся диенкарбоновых кислот с уксусным ангидридом в присутствии катализаторов ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , H_2SO_4 ^{123, 137}.

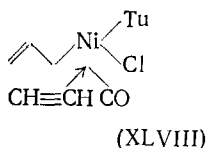
Смесь CO и C_2H_2 реагирует с димером π -аллилникельбромида (XLVII) при 0° в эфире с образованием бромангирида диенкарбоновой кислоты¹²⁴:



Реакции карбонилирования аллильных соединений окисью углерода в присутствии ацетилен осуществляют тремя способами: с использованием заранее приготовленного при 20° и атмосферном давлении карбонилла Ni , с образованием промежуточного соединения — катализатора *in situ* при тех же температуре и давлении и, наконец, с применением соединений Ni при $150\text{—}200^\circ$ и давлении CO и C_2H_2 , равном $30\text{—}100 \text{ атм.}$ Последние два способа не требуют применения весьма токсичного Ni(CO)_4 . Например, используют смесь скелетного Ni с тиомочевинной, смесь NiCl_2 , тиомочевинны и порошка Fe , причем NiCl_2 восстанавливается порошком Fe ^{117, 131, 138}. Катализатором может служить пентакоординационный никелевый комплекс, образующийся из $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ восстановлением при помощи сплава Fe—Mn , содержащего 80% Mn , с тиомочевинной в качестве лиганда¹³⁹. О строении комплекса судили на основании данных о пентакоординационных галоген(карбонил) (трифенилфосфин)- π -аллилникелевого¹⁴⁰ и галоген(тримочевино)- π -аллилникелевого¹⁴¹ 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-оксоциклопентен-3-илуксусной, 4-оксо-5-(2-оксоциклопентен-3-ил)валериановой кислот, феноловый эфир гексадиен-2,5-карбоновой кислоты и *S*-аллилизотиоуретанхлорид. Пентакоординационный Ni -комплекс

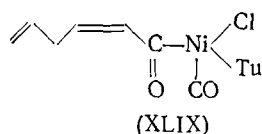


дает с аллилхлоридом гексадиен-1,5; с CO — метиловый эфир бутен-3-овой кислоты, с мочевиной — *S*-аллилизотиоуретанхлорид¹³⁹. Эти молекулы легко вытесняют ацетилен из комплекса (XLVIII):



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

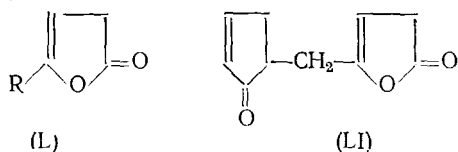
ция в присутствии CO приводит к XLIX.



Затем происходит либо циклизация в циклопентеновое кольцо и далее при поглощении CO образуется метиловый эфир 2-оксоциклопентен-3-илуксусной кислоты, либо циклизация в фенол и его взаимодействие с CO с образованием фенолового эфира гексадиен-2,5-карбоновой кислоты. Дальнейшие реакции эфира 2-оксоциклопентен-3-илуксусной кислоты с последующим гидрированием двойной связи приводят к образованию эфира 4-оксо-5-(2-оксоциклопентен-3-ил)валериановой кислоты^{142, 143}. Следует отметить влияние природы растворителя на направление реакции. При взаимодействии аллилгалогенидов с CO и C₂H₂ в присутствии Ni(CO)₄ в растворе кетона или эфира главными продуктами реакции являются не непредельные кислоты и их эфиры, как это наблюдается в водной или спиртовой среде, а циклопентеновые кислоты или лактоны. Аллилгалогениды с электроноакцепторными заместителями в растворе кетона дают с удовлетворительными выходами соответствующие диен-карбоновые кислоты¹⁴⁴. В качестве растворителей применяют ацетон, этилацетат, диоксан, тетрагидрофуран. Из хлористого металла 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-(циклопентен-3-он-2-илметил)-бутен-3-овой и 4-окси-4-(циклопентен-3-он-2-илметил)-бутен-3-овой кислот. Реакция аллилхлорида с метилацетиленом в присутствии Ni(CO)₄ в растворе водного ацетона приводит к образованию 2-метил-циклогексен-1-он-3-карбоновой-5-кислоты¹⁴⁵.

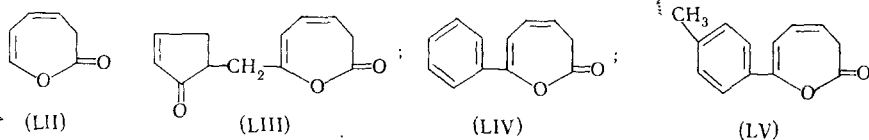
Реакции аллилгалогенидов в растворах кетонов сопровождаются промежуточным образованием гексадиеноилкарбонилникельхлорида¹⁴⁶. Влияние растворителя на реакцию обусловлено стабилизацией ацильной группы в результате донорно-акцепторного взаимодействия с карбонильной группой растворителя, возможно в комплексе типа: [R¹R²CO—CRO—Ni(X)CO].

Из хлористого аллила, CO и замещенных ацетиленов в присутствии Ni(CO)₄ получают производные кетонов и лактонов, содержащие циклопентенонуксусную и циклогексенонкарбоновую кислоты. Промежуточно образуется комплекс ацетиленового соединения с Ni(CO)₄, при взаимодействии с которым хлористый аллил замыкает циклопентеновое или циклогексеновое кольцо с присоединением CO. После этого цикл раскрывается с образованием кислоты или с дальнейшим присоединением CO и C₂H₂ и образованием кетонов и лактонов¹⁴⁷. В растворах кетонов из аллилгалогенидов, C₂H₂ и CO в присутствии Ni(CO)₄ образуются β,γ-ненасыщенные γ-лактоны (L и LI) вида^{146, 148, 149}:

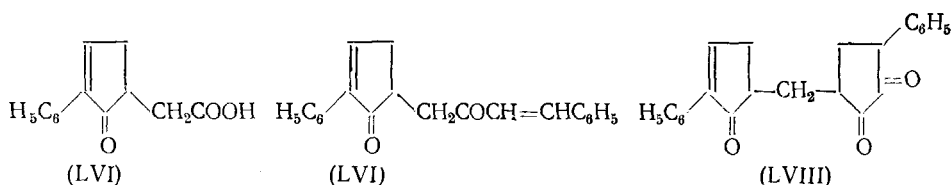


Реакция протекает при 40—50° со стехиометрическим количеством Ni(CO)₄. При низкой концентрации CO и добавлении воды в конце реакции получается новый класс ε-лактонов (LII—LV), имеющих две двой-

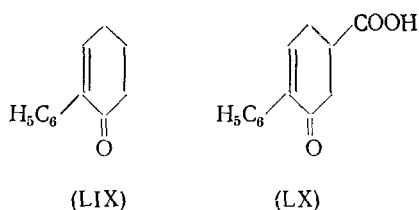
ные связи в кольце. Они образуются присоединением двух молекул C_2H_2 и одной молекулы CO к ацильной группе с последующей лактонизацией¹⁵⁰.



При реакции аллилгалогенидов с фенилацетиленом и $Ni(CO)_4$ аллильная группа обычно присоединяется к незамещенному атому углерода в фенилацетилене своим первичным углеродным атомом, в то время как CO-группа атакует фенилацетилен с противоположной стороны с образованием соединения: $CH_2=CHCH_2CH=C(C_6H_5)CONiX$. В результате замыкания кольца получают производные цикlopентенона (LVI—LVIII):



или циклогексенона (LIX, LX):



наряду с γ -лактонами, сходными с приведенными выше¹⁵¹. Реакция карбонилирования аллилгалогенидов с циклизацией является стереоспецифичной. *цис*-Гексадиен-2,5-илхлорид реагирует с $Ni(CO)_4$ в диэтиловом

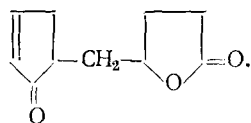
эфире, бензоле или гептане с образованием

или , в которых CO-группу могут заменить

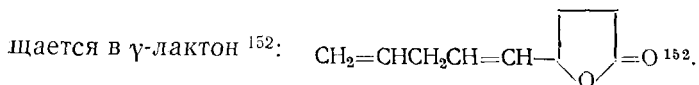
другие лиганды, а в отсутствие C_2H_2 образуется . В при-

сутствии C_2H_2 направление реакции сильно зависит от растворителя,

и в среде кетона образуется γ -лактон:

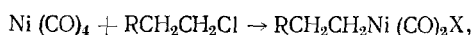


транс-Гексадиен-2,5-илхлорид в тех же условиях не циклизуется, а реагирует подобно хлорангидриду. В ацетоне он в основном превра-

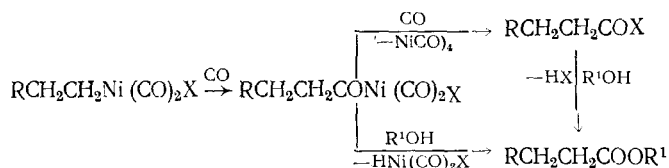


4. Предельные галоидопроизводные

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° и давлений CO 110 атм ^{153, 154}. Возможно, что алкилгалогенид непосредственно реагирует с $Ni(CO)_4$ ¹²⁴:

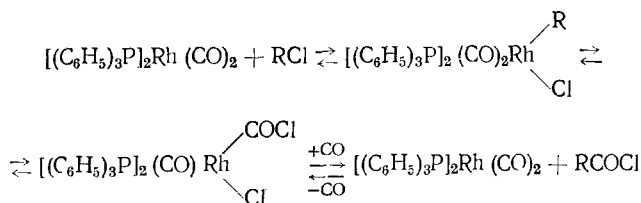


после чего идет реакция с CO и $R'OH$:

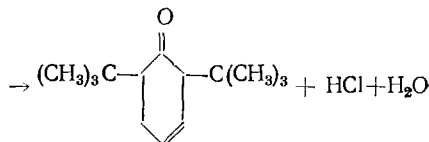
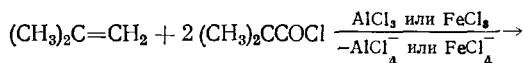
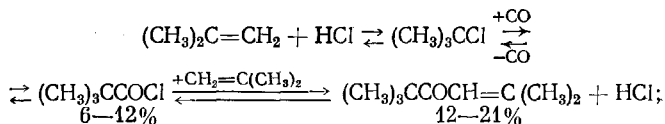


Карбонилы Co также катализируют эту реакцию. При атмосферном давлении в присутствии $NaCo(CO)_4$ в растворе спирта из галоидных алкилов получают эфиры карбоновых кислот с выходами до 80%. Из иодистого метила получается эфир уксусной кислоты, из иодистого амила — эфир капроновой кислоты, из 1-хлор- и 2-иодоктанов — эфир пеларгоновой кислоты. Катализаторами могут служить также акрилпентен-4-оил- и π -аллилкобальттрикарбонилы, ацетилкобальттрикарбонилтрифенилфосфины, натрийтетракарбонилжелезо ¹⁵⁵. 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 ацилкобальткарбониллов ¹⁵⁶. В присутствии $Co_2(CO)_8$ из галоидных алкилов и смеси $CO:H_2=1:4-4:1$ при 130—140 атм и 160° получают альдегиды, например из бромистого октила — нонаналь (90%) ¹⁵⁷. Фторолефины образуют с $Co_2(CO)_8$ при 100° комплексное соединение. Из C_2F_4 получается μ -тетрафторэтилен-бис(тетракарбонилкобальт) — $(CO)_4Co \cdot CF_2=CF_2 \cdot Co(CO)_4$ ¹⁵⁸.

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

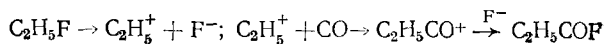


б. *Кислотные катализаторы.* При взаимодействии алкилхлоридов с СО в присутствии $AlCl_3$ при 50° и 120 атм получают хлорангидриды карбоновых кислот с высокими выходами. Полигалогеналканы реагируют при 200° и 900 атм. Из CCl_4 получается CCl_3COCl с выходом 37%, из $CHCl_3-CCl_2HCOCl$ (21%), из $CCl_2H_2-CH_2ClCOCl$ (2%). С малыми выходами образуются соединения состава $C_6H_{6-n}Cl_{n-1}COCl$ и $C_2H_{6-n}Cl_n$ ¹⁶¹. В присутствии $FeCl_3$ реакция протекает при более мягких условиях (150° и 50 атм), но с еще меньшими выходами¹⁶². Предполагают следующую последовательность реакции *трет.*-бутилхлорида с СО в присутствии $AlCl_3$ или $FeCl_3$ при 5° и 150 атм СО¹⁶³:



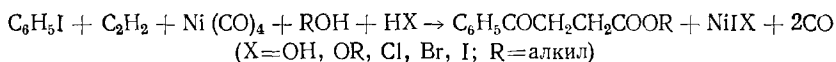
Карбоновые кислоты синтезируются из галоидных алкилов, СО и H_2O в присутствии HF при 150° и 45 атм СО¹⁶⁴. Вторичные хлористые и бромистые алкилы дают с СО и HF в присутствии BF_3 фторангидриды карбоновых кислот с высокими выходами¹⁶⁵. *трет.*-Амилхлорид реагирует с СО и H_2O при высоком давлении СО в растворе нитробензола в присутствии перхлората или фторбората серебра с образованием α,α -диметилмасляной кислоты с количественным выходом¹⁶⁶. Алкилгалогениды превращаются в карбоновые кислоты при использовании вместо СО муравьиной кислоты с большим избытком конц. H_2SO_4 при атмосферном давлении и 20—40°. Этим способом из *втор.*-бутилхлорида получается α -метилмасляная кислота (30%), из *трет.*-бутилхлорида — триметилуксусная кислота (76%)^{167, 168}. В присутствии $BF_3 \cdot 2H_2O$ при 25° и 150 атм из метилхлорида получается хлортриметилуксусная кислота, из 8-бромоктена в присутствии $H_3PO_4-BF_3$ при 70° и 50 атм СО — смесь двух изомерных кислот: $HOOC(CH_3)_2CH_2(CH_2)_3CH_2Br$ и $HOOC(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ ¹⁶⁹.

Этилфторид в среде безводной HF при давлении СО 40—400 атм и 120—180° превращается с высоким выходом в пропионовую кислоту; HF катализирует реакцию, которая идет по схеме¹⁷⁰:



5. Ароматические галоидпроизводные

Из арилгалогенидов в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и NaF при 380° и 600 *атм* СО синтезируют фторангидриды ароматических кислот¹⁷¹. Эти же соединения образуются при нагревании арилдазанийфторборатов с СО в среде абсолютного спирта, насыщенного HCl , в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹⁷². Из арилиодидов и C_2H_2 в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 120—140° и 30 *атм* с высокими выходами получают γ -кетокислоты¹⁷³:



Из хлор- и иодбензолов в присутствии $\text{Ni}-\text{NiI}_2$ (1 : 3) при 250—300° и 240—320 *атм* СО получают с выходом 95—100% бензойную кислоту. Аналогично синтезируют терефталевую (~30%), *о*-толуиловую (60%) и β -нафтойную (52%) кислоты¹⁷⁴. Своеобразно протекает реакция с арилгалогенидами при 250—375° и 300—600 *атм* СО 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%), *о*-бромбензол — 3-метилфталевый ангидрид (45%), *p*-бромдифенил — фенилфталевый ангидрид (35%), α -хлорнафталин — ангидрид нафтойной кислоты (4%)^{175, 176}. В присутствии катализаторов $\text{Ni}-\text{Cu}$, $\text{Ni}-\text{Cr}$ и $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Cr}$ при 250—450° и 200—1500 *атм* из *p*-дихлорбензола, СО и метанола получают с выходом 55—80% метиловый эфир терефталевой кислоты. Трихлорбензол в аналогичных условиях превращается в смесь эфиров бензолмоно-, ди- и трикарбоновых кислот¹⁷⁷. Скелетный Ni катализирует образование карбоновых кислот из арилгалогенидов и СО при 210—320° и 100 *атм*¹⁷⁸. Формиат Ni и NiCl_2 менее активны в этой реакции.

В присутствии малых количеств $\text{Ni}(\text{CO})_4$, а также воды арилбромиды при 200 *атм* и 190—260° превращаются в соответствующие карбоновые кислоты, причем добавки ацетата калия и бензоата натрия повышают выход кислот, достигающий до 90% и выше, вследствие снижения концентрации HBr , образующейся в ходе реакции и сильно ее тормозящей. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям бромбензола, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и H_2O и обратно пропорциональна давлению СО. Когда состав реакционной смеси близок к стехиометрическому, резко возрастает выход ароматических карбоновых кислот при 250—260° в присутствии $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷⁹.

В присутствии комплекса $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ при 345—360° и 350 *атм* СО в среде метилацетата из *p*-дихлорбензола получается метиловый эфир *p*-хлорбензойной кислоты и диметиловый эфир терефталевой кислоты с выходами 30 и 10% соответственно¹⁸⁰. При реакции в растворе бензола при 200—300° и 250—350 *атм* СО 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%) кислот¹⁸¹. В этой реакции применяют также карбонилы Ni ^{182—184}, Co ^{185, 186} и Fe ¹⁸⁵. *p*-Хлорбензойная кислота, являющаяся промежуточным продуктом в синтезе терефталевой кислоты, может образоваться либо из хлорангидрида, который получают из СО и дихлорбензола¹⁸¹, либо через комплекс катализатора с дихлорбензолом¹⁸². 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

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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Условия карбонилирования, природа катализаторов и растворителей оказывают сильное влияние на направление реакций. Так, из ди- и полинепредельных углеводов могут быть получены непредельные монокарбоновые 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, $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ -дискрбоновые кислоты и их эфиры, трудно доступные β, γ -ненасыщенные γ -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. Эйдуc, К. В. Пузицкий, А. Л. Лapidус, Б. К. Нефедов, 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. Imamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4359 (1964).
11. W. T. 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. Körper, Lieb. Ann. Chem., **582**, 60 (1953).
16. Б. Е. Куваев, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖПХ, **40**, 1359 (1967).
17. Н. М. Богорадовская, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, Там же, **39**, 2807 (1966).
18. Н. С. Имянитов, Б. Е. Куваев, Д. М. Рудковский, Там же, **38**, 2558, (1965).
19. Карбонилирование ненасыщенных углеводов, 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. Куваев, 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); Auszüge 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); С. А., **56**, 1363e (1962).
39. Ам. пат. 3040090 (1962); С. А., **57**, 16407h (1962).
40. Ам. пат. 3020314 (1962); С. А., **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); С. А., **63**, 14726 (1965).
44. P. Ziman, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 3225 (1960).
45. Ам. пат. 3065242 (1962); С. А., **58**, 8912c (1963).
46. Ам. пат. 3161672 (1964); С. А., **62**, 9018 (1965).
47. J. Tsuji, J. Kiji, S. Hosaka, Tetrahedron Letters, **1964**, 605.
48. E. O. Fischer, H. Werner, Metalle π -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); С. А., **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); С. А., **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); С. А., **63**, 147726 (1965).
67. J. Tsuji, J. Kiji, J. Imamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4350 (1964).
68. G. W. Parshall, Naturforsch., **186**, 772 (1963).
69. G. P. Chiusoli, 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. Masaka, M. Zutomu, N. Mikitake, A. Yosihisa, Reports. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, **58**, 293 (1963).
73. T. Mizoroki, M. Nakajama, I. Andro, M. Furumi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **65**, 1049A72 (1962).
74. M. Zutomu, N. Mikitake, A. Yosihisa, F. Masaki, Reports. Govt. Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, **58**, 302 (1963).
75. M. Zutomu, N. Mikitake, A. Yosihisa, F. Masaki, Там же, **58**, 310 (1963).
76. M. Zutomu, 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. Himmele, R. Hohenschutz, Chem. Ingr. Techn., **37**, A383, A385, A389 (1965).
80. Пат. ФРГ 1029816 (1958); С. А., **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. Рябова, 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. Naaf, *Brennstoff-Chem.*, **45**, 209 (1964).
95. H. Koch, W. Naaf, *Chem. Ber.*, **94**, 1252 (1961).
96. H. Koch, W. Naaf, *Angew. Chem.*, **70**, 311 (1958).
97. J. Falbe, R. Paatz, F. Korte, *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. Ордян, 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. Schwarzman, *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. Guerrieri, 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); С. А., **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. Cameroni, *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. Guerrieri, S. Merzoni, G. A. Mondelli, *J. Chem. Soc.*, **C**, **1968**, 2889.
140. F. Guerrieri, G. P. Chiusoli, *Chem. Commun.*, **1967**, 781.
141. F. Guerrieri, 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. Nenitzescu, *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. Yamamoto, 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. Körper, F. Wirth, O. Huckler, *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. Paatz, F. Korte, *Ber.*, **97**, 3088 (1964).
200. Органические синтезы через карбонилы металлов. Сб. под ред. И. Вендера и Р. Пино, «Мир», М., 1970.