

УДК 542.97 : 547.546 : 66.074.331

**СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА**

Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К.

Рассмотрены методы и катализаторы синтеза азотсодержащих соединений — оксимов, оснований Шиффа, амидов, имидов, аминов, мочевин, уретанов, изоцианатов и азосоединений — взаимодействием нитросоединений с окисью углерода. Обсуждается механизм реакций. Отмечены особенности синтезаmono- и диизоцианатов.

Библиография — 128 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	889
II. Основные факторы, влияющие на взаимодействие нитросоединений с окисью углерода	896
III. Восстановление нитросоединений	893
IV. Карбонилирование нитросоединений	896
V. Механизм превращений нитросоединений под действием окиси углерода	903

I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое взаимодействие нитросоединений с окисью углерода — новая, малоизученная область органического катализа — в последние годы становится одним из актуальных направлений промышленного органического синтеза. Это объясняется тем, что из нитросоединений и окиси углерода в одну стадию можно получать целый ряд промышленно важных соединений: азосоединения, амиды, амины, оксимы, уретаны, мочевины и изоцианаты.

Синтез оксимов восстановлением алифатических нитросоединений окисью углерода — это новый подход к решению проблемы получения полупродуктов в производстве капролактама. Уретаны и мочевины являются важными целевыми продуктами и полупродуктами при получении удобрений, пестицидов, и разработка метода прямого синтеза этих соединений представляет несомненный интерес.

Ароматические моно- и диизоцианаты — ценные полупродукты в производстве пестицидов, жестких и эластичных пенополиуретанов (широко применяемых в строительстве, в мебельной, холодильной и транспортной промышленности), синтетической кожи, клея, покрытий [1—3]. Мировое производство изоцианатов за период с 1970 по 1975 гг. увеличилось вдвое и по данным прогнозов будет возрастать такими же темпами [4]. В США ежегодный прирост составляет 9%, и к 1980 г. объем производства продукции на основе изоцианатов превысит 1 млн. т в год [5]. Однако потребность в изоцианатах удовлетворяется далеко не полностью, так как их современное производство основано на устаревшем методе фосгенирования аминов. Поэтому в течение последнего десятилетия ведутся интенсивные исследования по разработке нового, значительно более экономичного метода получения изоцианатов карбонили-

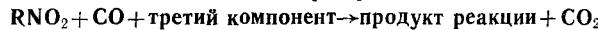
рованием нитросоединений. В Японии уже заканчивается монтаж первой опытной установки, и в 1980 г. планируется начать производство изоцианатов новым методом [6].

В настоящей работе систематизированы достижения последних 7—10 лет в области каталитического синтеза азотсодержащих соединений (оксимов, оснований Шиффа, амидов, имидов, аминов, мочевин, уретанов, изоцианатов и азосоединений) взаимодействием CO и нитросоединений. Основное внимание удалено катализаторам и условиям проведения процессов; кроме того, показаны синтетические возможности метода карбонилирования нитросоединений и перспективы его использования для органического синтеза.

II. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

При попытке систематизации реакций нитросоединений с CO (см. таблицу) можно обнаружить два основных типа взаимодействия: восстановление нитросоединения без присоединения CO и присоединение молекулы CO к промежуточным продуктам восстановления (карбонилирование). Направление реакции во многом обусловлено как катали-

Синтез азотсодержащих соединений каталитическим взаимодействием нитросоединений с окисью углерода



Катализатор	Третий компонент	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , ат	Продукт реакции
—	—	250	3000	азобензол
Fe(CO) ₅	—	200	100—200	азосоединения, амины
Fe(CO) ₅	H ₂	160	200	амины
Fe(CO) ₅	CH ₃ COOH	340	100	ацетанилид
Ni(CO) ₄	CH ₃ COOH	310	100	ацетанилид
CO ₂ (CO) ₈	CH ₃ COOH	310	100	ацетанилид
CO ₂ (CO) ₈	—	190	200	изоцианаты
Соли меди *	—	85	1	оксимы, амины
Соли меди *	пиперидин	20	1	мочевины
Pd**	H ₂	200	20	мочевины
Pd**	спирты	160	100	уретаны
Pd**	—	200	900	изоцианаты
PdCl ₂ ***	амины	90	1	мочевины
PdCl ₂ ***	спирты	150	100	уретаны
PdCl ₂ ***	—	150—200	50—100	изоцианаты
RhCl ₃ ***	вода	150	50—120	амины
RhCl ₃ ***	амины	190	205	мочевины
RhCl ₃ ***	спирты	150	100—400	уретаны
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	альдегид	120—200	1—300	изоцианаты
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	диальдегид	170	150	основания Шиффа
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	ангидрид фталевой кислоты и дифенилацетилен	170	120	амиды кислот
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	вода	150	50—120	амины
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	H ₂	150—200	100—200	мочевины
Rh ₆ (CO) ₁₆ ****	спирты	170	150	уретаны
Ru ₃ (CO) ₁₂	H ₂	160	200	амины, мочевины
Se и его соединения	спирты	170	50	уретаны

* В среде водных сильно основных аминов.

** На носителе с добавками FeCl₃ и (или) пиридиния.

*** С активирующими добавками.

**** В среде пиридиния.

затором и условиями реакции, так и природой третьего компонента, который в большинстве случаев играет роль реакционной среды.

Взаимодействие CO с нитросоединениями — термодинамически выгодный процесс [7], однако без катализатора он протекает с большим трудом. Вероятно, это обусловлено высокой энергией активации реакции, и реагенты легко активируются при их адсорбции на катализаторе. Варьируя природу катализатора, реакционную среду и условия реакции (температуру, давление, продолжительность), можно изменять как направление процесса, так и выход продуктов и селективность их образования. Рассмотрим влияние основных факторов на взаимодействие нитросоединений с окисью углерода.

Катализатор. Катализаторами реакций нитросоединений с CO являются переходные металлы (как правило, VIII группы периодической системы), соли меди, сера, селен и его соединения, способные образовывать комплексы как с CO, так и с нитросоединением. В подавляющем большинстве случаев реакция протекает в жидкой фазе в присутствии гомогенных катализаторов, хотя имеются примеры использования гетерогенных контактов аналогичного состава.

Несмотря на отсутствие данных о сравнительной активности известных катализаторов на основании анализа публикаций (часто противоречивых), можно сделать вывод о том, что лучшие результаты получаются при использовании соединений Pd и Rh. При этом следует отметить, что на активность одного и того же соединения большое влияние оказывают вид промотирующей добавки и ее количество, природа третьего компонента, температура и давление окиси углерода.

В качестве активаторов Pd- и Rh-катализаторов можно использовать третичные амины, например пиридин, хинолин и их производные, четвертичные аммониевые соли, фенилфосфины, соли переходных металлов IIb, V, VI, VIII групп периодической системы, в частности V, Mo, W, Cu, Fe, а также соединения лантанидов.

Реакции восстановления и карбонилирования нитросоединений могут протекать также стехиометрически в мягких условиях, если CO предварительно связано в активные карбонильные комплексы, например, типа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или ацилкарбонилов железа.

Температура. Температура процесса выбирается в зависимости от применяемого катализатора, третьего компонента и давления CO. Например, в присутствии катализатора PdCl_2 с активаторами карбонилирование нитросоединений в замещенные мочевины в среде аминов протекает при 90° и атмосферном давлении; для получения изоцианатов в инертном растворителе или уретанов в среде спиртов требуется уже 150 — 200° и давление 50 — 100 ат. При использовании в качестве катализатора RhCl_3 с промоторами амины образуются при 150° (50 — 120 ат), мочевины при 190° (200 ат), изоцианаты при 120 — 200° (до 300 ат), а уретаны при 150 — 230° (100 — 400 ат).

Температура процесса в свою очередь оказывает влияние как на степень конверсии исходного нитросоединения, так и на селективность его превращения. В общем случае следует отметить, что для получения практически приемлемых выходов целевого продукта с достаточно высокой селективностью реакцию следует проводить при 100 — 200° под повышенным давлением CO. При более низкой температуре скорость реакции невелика; повышение температуры выше 200° , как правило, приводит к нежелательным побочным реакциям, в частности, к смелообразованию, что снижает селективность и дезактивирует катализатор.

Давление CO. Рабочее давление зависит от природы нитросоединения, катализатора, третьего компонента и температуры. Так, напри-

мер, мононитросоединения превращаются в изоцианаты при давлении 50—100 ат, тогда как для динитросоединений при прочих равных условиях требуется 200—300 ат. Восстановление нитросоединений в амины, азосоединения, амиды, имиды протекает при более низком давлении, чем их карбонилирование в уретаны или изоцианаты, что, по-видимому, связано с активирующим действием третьего компонента на катализатор.

Повышенное давление CO, кроме того, необходимо для поддержания катализаторного комплекса в равновесном активном состоянии, которое характерно для большинства каталитических реакций органических соединений с участием окиси углерода, протекающих в присутствии карбонильных комплексов переходных металлов. При синтезе изоцианатов карбонилированием нитросоединений рост давления (после минимально необходимого для каждого катализатора) приводит к увеличению производительности и позволяет снижать до определенной степени температуру реакции.

Третий компонент. Присутствие третьего компонента в реакционной системе оказывает влияние как на направление реакции, так и на активность катализатора. Третий компонент может быть реагентом и (или) реакционной средой. Типичными третьими компонентами-реагентами в реакциях нитросоединений с CO являются H₂ и альдегиды; в качестве реагента и реакционной среды выступают такие доноры водорода, как вода, спирты, амины, в качестве реакционной среды — инертные растворители, например, ароматические и алифатические углеводороды, хлор- или дихлорбензол.

Если нитросоединение реагирует с CO в инертном растворителе, то образуются преимущественно изоцианаты, причем две молекулы CO из трех реагирующих выполняют роль восстановителя. При наличии в реакционной системе H₂ восстановление нитросоединения протекает, как правило, до амина; иногда наряду с амином образуются замещенные мочевины, возможно, в результате карбонилирования первично образовавшегося амина. Альдегиды и такие доноры водорода, как амины и спирты, взаимодействуют либо в катализаторном комплексе с продуктом дезоксигенирования нитросоединения, либо с образующимся изоцианатом, давая соответствующие производные. Устойчивые соединения, например основания Шиффа, мочевины, уретаны, могут быть выделены из реакционной смеси в качестве продуктов; нестабильные соединения, например карбаминовые кислоты или их ангидриды, которые могут образоваться в среде воды или уксусной кислоты, разлагаются с выделением CO₂ и образованием амидов карбоновых кислот.

Следует учитывать, что большинство из известных третьих компонентов являются хорошими комплексообразователями. Поэтому при использовании гомогенных металлокомплексных катализаторов они могут входить в координационную сферу переходного металла наряду с нитросоединением и CO и тем самым облегчать или затруднять их активацию. Следовательно, третий компонент может выполнять еще одну функцию: регулировать активность и селективность катализатора и даже менять направление взаимодействия нитросоединения с CO.

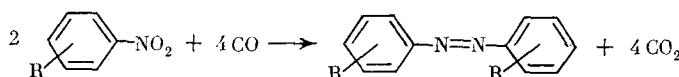
Пока преждевременно давать окончательное заключение, насколько научно обосновано разделение каталитических реакций нитросоединений с CO на восстановление без присоединения CO и карбонилирование, поскольку эта новая область органического катализа изучена недостаточно. Однако такой подход позволяет более четко оценить основные достижения новой области промышленного органического синтеза, более глубоко понять химизм превращений нитросоединений и CO в присутствии катализаторов, а также наметить пути совершенствования и развития рассматриваемых реакций.

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Синтез азосоединений

Взаимодействие окиси углерода с нитросоединениями без катализатора протекает с большим трудом. Так, для превращения нитробензола в азобензол необходимо высокое давление окиси углерода — 3000 ат [8]. Связанная же в карбонильный комплекс окись углерода легко взаимодействует с ароматическими нитросоединениями, превращая их в производные азобензола [9, 10]. Реакция идет при атмосферном давлении. Из нитробензола, а также из *o*-, *m*- или *n*-нитротолуолов под действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с выходом 48—76% образуются азобензол, 2,2'-диметил-, 3,3'-диметил- и 4,4'-диметилазобензолы соответственно; 1,2-динитробензол превращается на 11% в 2,2'-диаминоазобензол.

Пентакарбонил железа — активный катализатор восстановления нитросоединений окисью углерода. В его присутствии синтез азосоединений из нитробензола и его производных протекает при 200° и давлении 100—200 ат ¹¹:



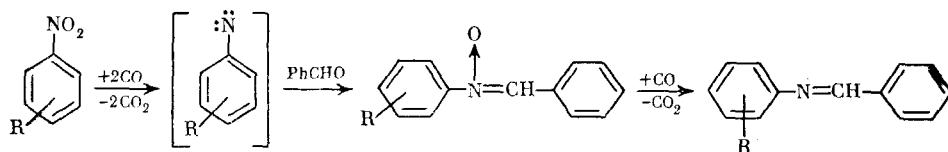
Промежуточно образуются азоксисоединения. Наиболее селективно восстанавливается нитробензол (выход азобензола 79%). 4-Хлор- и 4-бромнитробензолы превращаются в 4,4'-дихлор- и 4,4'-дибромазобензолы на 55—56%. Из 4-фтор- и 4-иоднитробензолов азосоединения с выходом 18—32%, а из 4-нитротолуола и 4-нитроанизола — с выходом 44—45% [11].

2. Синтез оксимов

В водно-аминных растворах солей меди нитропропан, нитробутан и нитроциклогексан при 85° и атмосферном давлении количественно восстанавливаются окисью углерода в оксимы. Реакция идет только в присутствии сильноосновных аминов, например этилендиамина. Соли одновалентной меди каталитически более активны, чем соли $\text{Cu}(\text{II})$. Соли $\text{Ag}(\text{I})$ активны только при повышенном давлении CO , а соли Hg , Co , Ni , Mn каталитической активностью в этой реакции не обладают ^{12—14}.

3. Синтез оснований Шиффа

Восстановление ароматических нитросоединений (нитробензола, 4-нитроанизола, 4-нитро-*N,N*-диметиланилина, 2-, 3- и 4-нитротолуолов, 4-нитробифенила) окисью углерода под давлением 150 ат при 170° в присутствии бензальдегида приводит к образованию оснований Шиффа с выходами 60—85% [15]. Катализатором реакции является $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ в среде пиридина. Полагают [15, 16], что на первой стадии из нитросоединения и CO получается нитрен, который реагирует с альдегидом и окисью углерода, давая конечный продукт:

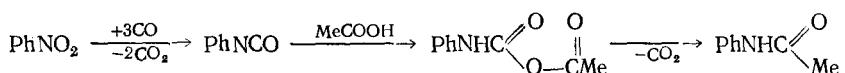


4. Синтез амидов и имидов

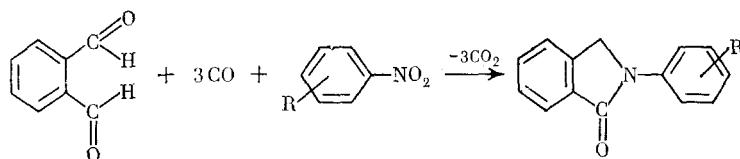
Нагревание первичных и вторичных алифатических нитросоединений с пентакарбонилом железа в сухом диглиме при 120° в течение 15 ч приводит к образованию формамидов с низким выходом (3—20%). При замене $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ реакция идет уже при комнатной температуре, однако из нитросоединений образуются не формамиды, а нитреновые комплексы $(\text{RN})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, $(\text{RN})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, $(\text{RN})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$, которые при нагревании в диглиме превращаются в формамиды и производные мочевины¹⁷.

Анилиды уксусной, пропионовой и бензойной кислот получаются с хорошим выходом (68—86%) при взаимодействии нитробензола с ацилкарбонилами железа. Реакция протекает при комнатной температуре в инертной атмосфере¹⁸.

Катализитически ацетанилид может быть получен с выходом 68% из нитробензола в среде уксусной кислоты в присутствии карбонилов железа, кобальта или никеля при 310° и давлении 100 ат. С уменьшением температуры выход ацетанилида резко падает.

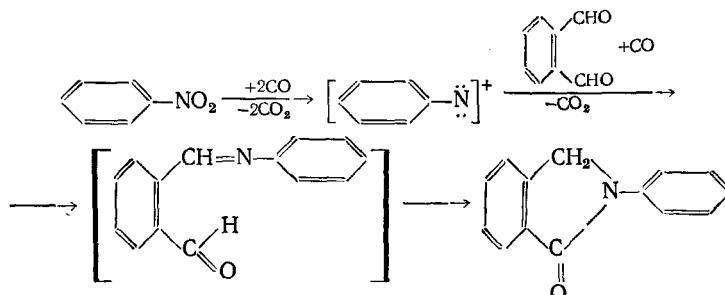


При карбонилировании нитробензола окисью углерода (150 ат, 170°) в присутствии *o*-фталевого альдегида образуется *N*-фенилизоиндолион²⁰. Кроме нитробензола, в реакцию вступают 4-нитроанизол, 3- и 4-нитротолуолы, 3-хлорнитробензол:



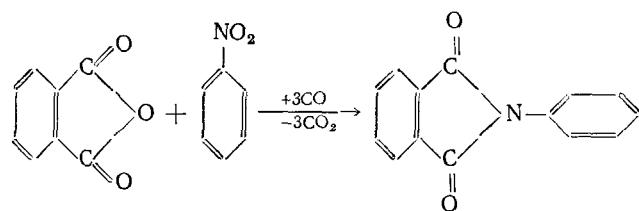
$\text{R} = \text{H}$ (58%), 4-MeO (42%), 3-Cl (55%), 3-Me (40%), 4-Me (46%)

Катализатором реакции является $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ в пиридине. По-видимому, реакция протекает через стадию восстановления нитросоединения до нитренового комплекса, который, взаимодействуя с одной альдегидной группой, образует основание Шиффа, с последующим замыканием цикла:

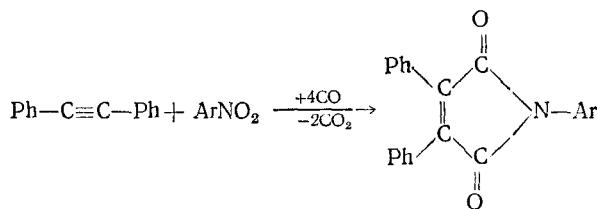


При восстановлении нитробензола окисью углерода (170° , 120 ат) в присутствии фталевого ангидрида с тем же катализатором ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ в пиридине) получен *N*-фенилизимид фталевой кислоты с выходом 90%.

[16]:



В этих же условиях в присутствии дифенилацетилена образуется N-фенилимин 2,3-дифенилмалеиновой кислоты с выходом 75% ^{16, 21}. Аналогично вступают в реакцию 3- и 4-нитротолуолы, 3-хлорнитробензол и 4-нитроанизол:



5. Синтез аминов

При синтезе азосоединений из 2- или 3-нитротолуола и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в дибутиловом эфире в качестве побочных продуктов образуются небольшие количества 2- или 3-толуидина (6—13%) [10]. Если реакцию проводить в среде метанола, который служит источником водорода, то из нитробензолов и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ могут быть получены ароматические амины с выходом 60—90% [22]. В отсутствие метанола реакция останавливается на стадии образования нитренового комплекса $(\text{PhN})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$. Восстановление нитрогруппы происходит как за счет окисления окиси углерода в двуокись, так и за счет частичного окисления железа. В реакцию вступают 2- и 4-нитротолуолы, 2- и 4-хлорнитробензолы, 2-бромнитробензол, 1,3-динитробензол, 3-нитроанилини, 4-нитрофенол, 4-нитроанизол и др. [22]. В водно-щелочном растворе 4-нитротолуол, 4-хлорнитробензол, 4-нитроанизол, 4-ацетоксигидробензол также восстанавливаются до аминов под действием $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (выходы 60—92%).

Катализитическое восстановление нитросоединений окисью углерода до аминов осуществляется при использовании в качестве катализаторов $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, Rh_2O_3 , RhCl_3 , $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также солей меди.

При восстановлении 4-нитроанилинина, 4-нитрофенола, α -нитронафталина, 2-нитроэтилбензола окисью углерода в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде бензола (100—200 ат, 200°) выход аминов низкий (менее 30%) [11]. Добавление водорода к окиси углерода до соотношения 1:1 не приводит к повышению выхода. В присутствии $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ восстановление нитробензола идет более селективно: при 160° и давлении смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1), равном 200 ат, выход анилина достигает 66%; с уменьшением концентрации водорода выход снижается ²⁴. До 85—95% анилина образуется при восстановлении нитробензола в присутствии соединений родия (PhCl_3 , $\text{Ph}_6(\text{CO})_{18}$ и др.) при 150° и давлении CO 50—120 ат в среде водного пиридина или N-метилпиролидина [25]. В метаноле реакция идет хуже — выход анилина не превышает 25%. В работе ²⁶ показано, что при использовании в качестве катализатора солей

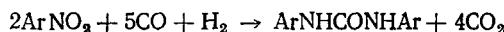
меди нитробензол, 2-нитроанизол, 2-нитрохлорбензол, 4-нитробензойная кислота и нитрометан восстанавливаются только в среде высокоосновных аминов, содержащих воду. В водном этилендиамине восстановление нитробензола окисью углерода в анилин (1 ат CO, 85°) проходит на 50%, в 1,2- или 1,3-пропилендиаминах — на 16%, а в NH₄OH — на 30%. Скорость восстановления нитробензола возрастает при увеличении концентрации соли меди [26].

IV. КАРБОНИЛИРОВАНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Синтез мочевин

Образование замещенных мочевин неоднократно наблюдали при карбонилировании нитросоединений. Например, при длительном нагревании нитропарафинов со стехиометрическим количеством Fe(CO)₅ при 130° образуется до 20% мочевин [17]. Дифенилмочевина (выход 86%) синтезирована карбонилированием нитробензола в водном растворе пиридина при 200° и давлении CO 70 ат в присутствии CO [27]. При взаимодействии нитробензола, 4-нитроанизола, 4-хлорнитробензола, 4-нитротолуола и нитроциклогексана с Fe(CO)₅ и фенилмагнийбромидом при 0° в атмосфере инертного газа получены соответствующие симметричные N,N'-замещенные мочевины с выходом 60—99% [28]. N,N-Диметил-N'-фенилмочевина (выход 86%) синтезирована из нитробензола и Me₂NCOSNMe при атмосферном давлении CO [29].

Замещенные мочевины могут быть получены также катализитическим карбонилированием нитросоединений. Так, в присутствии катализатора Rh₆(CO)₁₆ в пиридине нитробензол, 3- и 4-нитротолуолы, а также 4-нитробифенил при 150—200° и давлении 100—200 ат превращаются под действием смеси CO + H₂ (25 : 1) в соответствующие симметричные мочевины с выходом 70—80% [16].



При использовании в качестве катализатора Ru₃(CO)₁₂ наибольший выход (54%) N,N'-дифенилмочевины получен при соотношении CO : H₂ = 9 : 1, а с увеличением концентрации H₂ выход мочевины уменьшается [24]. До 80% N,N'-дифенилмочевины образуется из нитробензола под действием смеси CO + H₂ (10 : 1) на катализаторе 0,5% Pd/Al₂O₃ — FeCl₃ [30]. При карбонилировании нитробензола в среде пиперидина выделена N-фенил-N'-пентаметиленмочевина.



Реакция идет при атмосферном давлении CO в присутствии солей Cu(I). Нитробензол восстанавливается пиперидином, который превращается в симметричную N,N'-бис-пентаметиленмочевину [31].

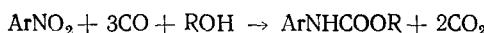
Соли палладия, активированные трифенилfosфином и хлоридом тетраэтиламмония, позволяют осуществлять синтез замещенных мочевин катализитическим карбонилированием ароматических нитросоединений в мягких условиях — при 90° и атмосферном давлении [32]. Из нитробензола в среде анилина, из 4-нитротолуола в 4-толуидине, из 4-хлорнитробензола в 4-хлоранилине образуются N,N'-дифенилмочевина, N,N'-бис-(4-метилфенил)мочевина и N,N'-бис-(4-хлорфенил)мочевина соответственно. Карбонилирование 4-хлорнитробензола в среде анилина приводит к смеси N-фенил-N'-(4-хлорфенил)мочевины, N,N'-бис-(4-хлорфенил)мочевины и N,N'-дифенилмочевины; одновременно с карбонилированием нитрогруппы может происходить карбонилирование связи C—галоген, что приводит к образованию еще двух продуктов: N-фениламида 4-нит-

робензойной кислоты и соответствующей мочевины $4\text{-PhNHCOCH}_2\text{H}_4\cdot\text{NHCONHPh}$ [33].

В присутствии RhCl_3 карбонилирование нитробензола в анилине проходит при 190° и давлении CO 205 ат; с выходом 77% образуется $\text{N,N}'\text{-дифенилмочевина}$ [34].

2. Синтез уретанов

Уретаны образуются при карбонилировании ароматических нитросоединений в среде спиртов при использовании в качестве катализаторов соединений палладия или родия, а также металлического селена. Реакцию проводят в течение 0,3—20 ч под давлением 50—400 ат при 150 — 230° :



В присутствии RhCl_3 из нитробензола и *n*-бутанола образуется 4% *n*-бутил-*N*-фенилкарбамата, 34% анилина и смесь бутиламинов (12%), а из нитробензола и метанола — 28% метил-*N*-фенилкарбамата [35]. Добавки металлического железа [36] или FeCl_3 [37] к RhCl_3 (в отношении 1:5) повышают выход метил-*N*-фенилкарбамата до 54 и 81% соответственно. Реакцию можно проводить в толуоле или избытке метанола [36, 37]. В присутствии циклооктадиенильного комплекса родия $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}]_2$, активированного FeCl_3 (1:5), выход метил-*N*-фенилкарбамата составляет 47% [38].

При использовании в качестве катализатора $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с добавкой хлоридов железа или меди из нитробензола в среде фенола синтезирован фенил-*N*-фенилкарбамат (28%), в среде *n*-бутанола — *n*-бутил-*N*-фенилкарбамат (82%), в метаноле — метил-*N*-фенилкарбамат, а из 1,3-динитробензола в среде метанола получен диметил-1,3-фениленди-карбамат [39]. Этил-*N*-фенилкарбамат с низким выходом (10%) образуется при карбонилировании этанольного раствора нитробензола, содержащего $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ и пиридин [15].

В присутствии катализатора PdCl_2 — пиридин (1:70) в среде этанола из 2,4-динитротолуола синтезирован диэтил-2,4-толуиленди-карбамат (выход 46—78%), а из 1,5-динитрофталина — диэтил-1,5-нафтиленди-карбамат. Карбонилированием 2,4-динитротолуола в феноле, амиловом спирте или этиленгликоле получены дифенил- или диамил-2,4-толуиленди-карбамат и этилен-2,4-толуиленди-карбамат соответственно [42—44]. Катализаторы $\text{Me}(\text{COO})_2\text{Pd}$ — пиридин, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, PtO — пиридин менее эффективны.

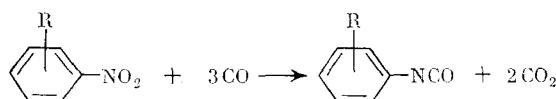
На гетерогенных катализаторах — 5% Pd/C и 5% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, активированных FeCl_3 , при карбонилировании нитробензола в метаноле и 2,4-динитротолуола в этаноле синтезированы метил-*N*-фенилкарбамат (50%) [37] и диэтил-2,4-толуиленди-карбамат (89%) соответственно [43, 44]. В присутствии пиридина эти катализаторы стабильны и могут быть использованы 10—16 раз [45]. Аналогичные родиевые и рутениеевые катализаторы менее эффективны, чем палладиевые (выход диуретана 8—11%) [45]. В качестве промоторов кроме FeCl_3 можно использовать хлориды меди, алюминия, а также бромид меди. На катализаторе 5% Pd/C — FeCl_3 — пиридин при карбонилировании этанольных растворов нитробензола, 4-нитротолуола, 2,4-динитротолуола синтезированы этил-*N*-фенилкарбамат (выход 93%), этил-*N*-(4-толил)карбамат (92—95%) и диэтил-2,4-толуиленди-карбамат (67—82%) соответственно [45].

Высокую активность и селективность в синтезе уретанов проявляют селеновые катализаторы. В присутствии селена с добавками анилина, триэтилендиамина, дифенилмочевины, уксусной кислоты, ацетата калия

или натрия нитробензол и 2,4-динитротолуол в среде этанола превращаются в этил-*N*-фенилкарбамат и диэтил-2,4-толуилендикарбамат с выходом 91—98%. Реакция протекает быстро (0,5 ч) и в относительно мягких условиях (50—70 ат, 170°) [46, 47].

3. Синтез ароматических моноизоцианатов

В 1967 г. Харди и Беннет впервые сообщили [48], что при карбонилировании ароматических нитросоединений (нитробензола, 2- и 4-нитротолуола, 3-хлорбензола и 3-трифторметилнитробензола) в бензоле под давлением CO 500 ат при 190° в присутствии палладиевых и родиевых катализаторов образуются ароматические изоцианаты (соответственно фенилизоцианат, 2- и 4-толилизоцианаты, 3-хлорфенилизоцианат, 3-трифторметилфенилизоцианат):



Реакция имеет характерную особенность — наблюдается экстремальная зависимость выхода продукта от температуры, давления, времени реакции и количества катализатора, которая обусловлена неустойчивостью изоцианата в условиях синтеза.

Катализатор играет важнейшую роль при образовании изоцианатов из нитросоединений и CO. Поэтому был проведен широкий поиск эффективных катализаторов реакции. При этом испытаны CoI_2 [49], $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [50—53], PdO [54], PdCl_2 [55], RhCl_3 [56], смесь $\text{PdCl}_2 + \text{RhCl}_3$ [57], $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3$ [56], $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_3$, Pd (хинолин) $_2\text{Cl}_2$, Pd (3,5-диметилпиридин) $_2\text{Cl}_2$ и другие пиридиновые комплексы палладия [58], а также палладий, родий или рутений на носителе (Al_2O_3 , активированный уголь, CaCO_3 , пемза, BaSO_4) [59—63]. Наибольшие выходы фенилизоцианата получены в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (46%), $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_3$ (40%), Pd (3,5-диметилпиридин) $_2\text{Cl}_2$ (63%). Гетерогенные катализаторы, содержащие Ru, Pd или Rh на носителе, а также хлориды этих металлов и PdO катализитически малоэффективны.

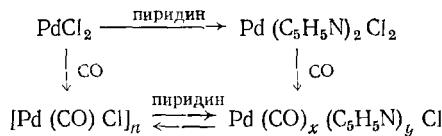
Активность соединений палладия и родия возрастает при добавлении к ним некоторых неорганических и органических соединений. При карбонилировании нитробензола в присутствии RhCl_3 с добавкой CoI_2 при 200° и давлении CO 100 ат образуется 21% фенилизоцианата [64]. На катализаторе $\text{RhCl}_3 - \text{CuBr}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ при 190° и 125 ат выход изоцианата выше (45%), однако катализатор необходимо перед реакцией обрабатывать окисью углерода в течение 1—2 ч под давлением 210 ат при 190° [65]. Катализатор $\text{PdCl}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ также требует длительной предварительной активации окисью углерода под давлением; в его присутствии выход фенилизоцианата достигает 78—85%, однако производительность катализатора низкая (3—6 г продукта на 1 г PdCl_2 в час) [55]. Без предварительной активации окисью углерода этот катализатор малоселективен (выход изоцианата на прореагировавший нитробензол равен 58%) [66].

При введении в реакционную систему 5% (от веса нитробензола) фосгена, тионилхлорида, хлористого бензоила, хлористого сульфурила или оксихлорида ванадия и использовании катализатора $\text{PdCl}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, не активированного окисью углерода (190°, 145 ат), выход фенилизоцианата составляет 45—70% [66]. До 68% фенилизоцианата образуется на $\text{RhCl}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ с добавкой COCl_2 или POCl_3 [67]. В избытке фосгена

или тионилхлорида карбонилирование нитробензола на катализаторах PdO , PdCl_2 , $\text{PdCl}_2\text{—CoCl}_2$, TiCl_4 , SnCl_4 под давлением CO 110—145 ат, в течение 3—37 ч приводит к образованию не фенилизоцианата, а смеси изомеров дихлор- и трихлорфенилизоцианатов с суммарным выходом 10—28% [68]. Хлорзамещенные фенилизоцианаты образуются также при парофазном карбонилировании нитробензола на катализаторе 5% PdCl_2 —5% CuCl_2 на карбиде кремния [69].

В качестве органических активаторов предлагалось использовать алифатические и ароматические нитрилы, трифенилфосфин, хинолин, пиридин, алкил- и бромзамещенные пиридины, иодид N -метилпиридиния. Патентные данные [57, 70] об активирующем действии нитрилов не подтвердились; напротив, отмечено ингибирующее действие этих добавок [71]. При добавлении трифенилфосфина к PdO , PtCl_4 , RhCl_3 , PdCl_2 выход фенилизоцианата возрастает в 1,5—2,5 раза и составляет 9—34% [56, 71]. Резко увеличивается активность PdCl_2 при введении в реакционную систему хинолина, пиридина и его этил-, метил-, диметил- и дигидро-бромзамещенных пиридинов: конверсия нитробензола и выход фенилизоцианата возрастают в 4—8 раз [72]. Триэтиламин, уротропин, 2,2-бипиридилий дезактивируют PdCl_2 [71].

Низкая активность PdCl_2 при использовании его без добавок связана с легкостью превращения этой соли в условиях реакции в катализически неактивную форму — полиядерный карбонилхлорид $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ [73, 74], который в присутствии пиридина разрушается, превращаясь, очевидно, в катализически активный комплекс типа $\text{Pd}(\text{CO})_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Cl}$:



Действительно, не активный без добавок $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ в присутствии пиридина позволяет при 190° и давлении CO 100 ат получать фенилизоцианат с выходом 50% при конверсии нитробензола 64%. Катализаторы PdCl_2 — пиридин и $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ — пиридин в тех же условиях дают близкие результаты [58]. При нагревании PdCl_2 в хлорбензоле, содержащем пиридин, легко образуется комплекс $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$, который при повышенном давлении CO , по-видимому, превращается в $\text{Pd}(\text{CO})_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Cl}$. Катализически активные пиридинкарбонилхлоридные комплексы палладия могут получаться и непосредственно из PdCl_2 и пиридина под давлением CO [75].

В синтезе фенилизоцианата активны комплексы общей формулы PdL_2Cl_2 [58] (L — производные пиридина и хинолина), которые в соответствии с выходом изоцианата можно расположить в ряд: $\text{Pd}(\text{3,5-диметилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (63%) $>$ $\text{Pd}(\text{4-метилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (45%) $>$ $\text{Pd}(\text{4- этилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (38%) $>$ $\text{Pd}(\text{пиридин})_2\text{Cl}_2$ (28%) $>$ $\text{Pd}(\text{2-метилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (16%) $>$ $\text{Pd}(\text{2,3-диметилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (11%) $>$ $\text{Pd}(\text{хинолин})_2\text{Cl}_2$ (10%) $>$ $\text{Pd}(\text{2-метилхинолин})_2\text{Cl}_2$ (5%) $>$ $\text{Pd}(\text{2-этилпиридин})_2\text{Cl}_2$ (4%) $>$ $>$ $\text{Pd}(\text{3,5-дигидро-бромпиридин})_2\text{Cl}_2$ (0%), $\text{Pd}(\text{2,2-бипиридилий})\text{Cl}_2$ (0%).

Электронодонорные алкильные заместители в β - и γ -положениях лиганда комплекса увеличивают, а в α -положении уменьшают конверсию нитробензола и выход фенилизоцианата.

В присутствии комплексов Pd с более объемистыми, чем пиридин, лигандами (хинолином и 2-метилхинолином) выходы изоцианата ниже соответственно в 2,8 и в 5,6 раз. При введении электроноакцепторного

заместителя, например брома, в β -положение пиридинового лиганда карбонилирование нитробензола не идет.

Объемистые заместители в α -положении пиридинового кольца, как и электроноакцепторные заместители, должны уменьшать способность пиридинов к координации, первые — за счет стерических препятствий, вторые — за счет снижения электронной плотности на атоме азота. Очевидно, в условиях карбонилирования устанавливается равновесие между каталитически активными пиридинкарбонилхлоридными комплексами палладия и неактивным $[Pd(CO)Cl]_n$; чем больше способность лиганда к координации с палладием, тем больше равновесие сдвинуто в сторону активных комплексов и тем выше конверсия нитробензола и выход фенилизоцианата. Введение в реакционную смесь избытка свободного лиганда также должно увеличивать количество каталитически активных комплексов и тем самым повышать конверсию нитросоединения и выход изоцианата. Действительно, добавление к комплексам PdL_2Cl_2 , а также к системе $PdCl_2$ — пиридин (мольное отношение 1:2) семикратного избытка лиганда L повышает их активность [58, 71]. При этом особенно резко эффект избытка лиганда проявляется для комплексов, которые в отсутствие свободного лиганда дают небольшой выход изоцианата. Так, выход фенилизоцианата в присутствии комплексов $Pd(2\text{- этилпиридин})_2Cl_2$, $Pd(\text{хинолин})_2Cl_2$ и $Pd(\text{пиридин})_2Cl_2$ при добавлении соответствующего лиганда возрастает в 14, 4 и 1,7 раза соответственно, а в случае комплекса $Pd(3,5\text{-дибромпиридин})_2Cl_2$ увеличивается от 0% до 50%. Для комплексов палладия с 4-метил-, 4-этил- и 3,5-диметилпиридином при добавлении избытка лиганда выход фенилизоцианата возрастает всего в 1,1—1,6 раза [58].

2,2'-Бипиридил образует прочные хелатные комплексы, очевидно, не способные под действием окиси углерода превращаться в каталитически активные комплексы. Поэтому добавление 2,2'-бипиридила не только не активирует комплекс $Pd(2,2'\text{-бипиридил})Cl_2$ [58], но даже полностью дезактивирует $PdCl_2$ и катализатор $PdCl_2$ — пиридин [71].

Активность $PdCl_2$ резко возрастает в присутствии N-метилпиридиний-иодида или образующей эту соль смеси пиридин — MeI [76], что позволяет проводить синтез фенилизоцианата с высоким выходом (76—90%) при 160° и давлении CO 100 ат. Промотирующее действие N-метилпиридиний-иодида основано, очевидно, на образовании комплексов, препятствующих переходу $PdCl_2$ в каталитически неактивное состояние $[Pd(CO)Cl]_n$ и на разрушении уже образовавшегося карбонилхлорида палладия (подобно действию других солей аммония) [74].

Среди всех известных катализаторов карбонилирования нитробензола наиболее активным и селективным в синтезе фенилизоцианата являются трехкомпонентные катализаторы типа $PdCl_2$ — пиридин — неорганический активатор (V_2O_5 , V_2O_4 , MoO_3 , молибдаты лантанидов).

Зависимость активности каталитической системы $PdCl_2$ — пиридин — окисел металла от природы окислов переходных металлов систематически изучена в работе [77]. Установлено, что действие окисла металла в каждом переходном ряду периодической системы закономерно изменяется: с увеличением номера группы от III до V и VI конверсия нитробензола и выход фенилизоцианата возрастают. Максимальные конверсия нитросоединения и выход изоцианата получены: для первого переходного ряда с окислами V_2O_4 и V_2O_5 (V группа), для второго переходного ряда Nb_2O_5 и MoO_3 (V и VI группы), для третьего переходного ряда Ta_2O_5 и WO_3 (V и VI группы). При дальнейшем увеличении номера группы в первом переходном ряду активность окисла металла падает: конверсия нитробензола, а также выход фенилизоцианата снижаются.

Все изученные окислы металлов по влиянию на активность катализатора вида $PdCl_2$ — пиридин можно разделить на три группы: 1) окислы, активирующие катализатор (V_2O_4 , V_2O_5 , MoO_3 , а также некоторые молибдаты лантанидов, которые увеличивают скорость карбонилирования нитробензола в 3—4 раза); 2) окислы, заметно не влияющие на его активность (Cr_2O_3 , Fe_2O_3); 3) окислы, снижающие активность катализатора — большая группа, в которую входят остальные окислы переходных металлов [77, 78].

В присутствии лучших катализаторов, например $PdCl_2$ — пиридин — MoO_3 (или V_2O_5 , $La_2O_3 \cdot 4 MoO_3$, $Nd_2O_3 \cdot MoO_3$, $Pr_2O_3 \cdot 2 MoO_3$) селективность синтеза фенилизоцианата при 185 — 200° и давлении 100 ат достигает 90—98% [72—78]. Эти катализаторы активны также в синтезе замещенных фенилизоцианатов: в их присутствии при 200° и давлении 100 ат 2-, 3- и 4-нитротолуолы превращаются в 2-, 3- и 4-толилизоцианаты соответственно с выходом 82—90%, а из 2-, 3- и 4-хлорнитробензолов, 3,4-дихлорнитробензола и 4-бромнитробензола образуются соответственно 2-, 3- и 4-хлорфенилизоцианаты (выход 70—90%) [74, 80—85], 3,4-дихлорфенилизоцианат (83%) и 4-бромфенилизоцианат (32%).

Целый ряд моноизоцианатов с выходом менее 25% синтезирован с использованием $PdCl_2$ и 5% Pd/Al_2O_3 при высоком давлении CO (700—1000 ат) карбонилированием 2,4,5- и 2,4,6-трихлорнитробензола, 4-фторнитробензола, 3-трифторметилнитробензола, 2-нитрофурана, 4-нитроанизола, 2-нитронафталина и 5-нитропirimидина [59—61, 70, 79]. Без активаторов Pd -катализаторы неэффективны при низких давлениях CO; даже с добавкой активаторов (пиридина и окислов металлов) не удается осуществить синтез изоцианатов при атмосферном давлении. Известен единственный катализатор — $[RhCl(CO)_2]_2 \cdot MoCl_5$, активный в синтезе изоцианатов при давлении 1 ат. В его присутствии при 120° с низкой селективностью (менее 50%) из соответствующих нитробензолов образуются ди-, три- и тетраметилфенилизоцианаты [86]. Одновременно с карбонилированием протекает восстановление нитросоединений до аминов.

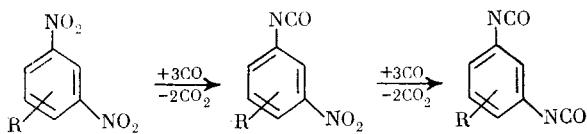
4. Синтез ароматических дизоцианатов

В качестве основного компонента катализаторов синтеза дизоцианатов карбонилированием ароматических динитросоединений запатентованы соединения металлов всей восьмой группы, однако дизоцианаты получены лишь с использованием катализаторов на основе соединений палладия и родия.

Так, при карбонилировании динитронафталина, 3,3'-динитродифенилметана и 4,4'-динитро-3,3'-диметилдифенилметана на катализаторе 5% Pd/Al_2O_3 образуется смесь соответствующих моно- и дизоцианатов [87], а при карбонилировании 1,3-динитробензола в присутствии $PdCl_2$ — 14% фенилен-1,3-дизоцианата [88].

Фенилен-1,3-дизоцианат, фенилен-1,4-дизоцианат, толуилен-2,4-дизоцианат, 1,5-диметилфенилен-2,4-дизоцианат, 1,3,5-trimетилфенилен-2,4-дизоцианат и 1,2,4,5-тетраметилфенилен-3,6-дизоцианат синтезированы с выходом 32—75% карбонилированием соответствующих 1,3- и 1,4-динитросоединений на катализаторе PdO , MoO_3 , Fe_2O_3/Al_2O_3 — пиридин [89]. Выход дизоцианата зависит от взаимного расположения нитрогрупп в ароматическом кольце исходного соединения: из мета-динитросоединений дизоцианаты получаются с выходами вдвое большими, чем из *пара*-динитросоединений.

Синтез диизоцианатов протекает через промежуточное образование мононитромоноизоцианатов, которые могут быть выделены с выходом до 50 %.



Выход диизоцианатов экстремально зависит от температуры, давления CO, количества катализатора и концентрации нитросоединения [90, 91], что, по-видимому, обусловлено неустойчивостью диизоцианатов. Оптимальные условия образования диизоцианатов на разных катализаторах различны: для катализатора PdO, Fe₂O₃, MoO₃/Al₂O₃ — пиридин — 300 ат, 210°; для PdCl₂ — пиридин — Fe₂O₃—MoO₃ — 300 ат, 170°; для Pd (пиридин)₂Cl₂ — Fe₂O₃—V₂O₅ — 250 ат, 260°. В более мягких по сравнению с оптимальными условиями образуются мононитромоноизоцианаты, в более жестких происходит осмоление [90, 91].

Среди диизоцианатов наибольшее практическое значение имеет толуилен-2,4-диизоцианат, поэтому основные данные при разработке катализаторов синтеза диизоцианатов получены для процесса карбонилирования 2,4-динитротолуола. Испытанные [92, 93] в качестве катализаторов CO₂(CO)₈, NiI₂, Ni (хинолин)₂I₂ при карбонилировании 2,4-динитротолуола окисью углерода позволяют получать не диизоцианат, а лишь мононитро-моноизоцианат с низким выходом (менее 25%); при использовании Fe(CO)₅ изоцианаты не образуются совсем [10].

Соли PdCl₂ и RhCl₃, при 150—200° и давлении 175—300 ат без промоторов малоэффективны. Для активации хлоридов палладия и родия применяют ряд органических соединений, которые вводят в реакционную систему вместе с растворителем в количестве 1—10 моль на 1 моль катализатора. Такие соединения, как тиофен, тионафтен, бензтиофен, диметилсульфоксид, дифенилсульфоксид, сульфит и тиосульфат натрия [94, 95], производные фурана [96], карбодиимида [97], анилина [98], формамида и мочевины [99], цианамида [100], а также изоцианаты [97], нитрозосоединения [101] и мононитрилы [57, 70] оказались малоэффективными. В их присутствии толуилен-2,4-диизоцианат образуется с выходом менее 10%. Активация PdCl₂ ароматическими динитрилами увеличивает выход до 24% [102]. Наилучшим органическим активатором PdCl₂ является пиридин, при введении которого в реакционную систему выход толуилен-2,4-диизоцианата повышается до 50—68% [90]. Неорганические соединения оказывают слабое активирующее действие на PdCl₂ и RhCl₃. Так, при использовании PdCl₂ с добавками окислов Fe, Mo или V, смесей CuBr—MoO₃, Fe₂O₃—MoO₃, а также молибдатов железа Fe₂Mo₇O₂₄ и Fe₂(MoO₄)₃ выход диизоцианата из 2,4-динитротолуола составляет 10—20% [65, 55, 103]. Предварительно активированный окисью углерода катализатор PdCl₂—MoO₃—CuBr₂ в присутствии фосгена позволяет получать до 40% толуилен-2,4-диизоцианата [65]. Малоуспешными оказались попытки активировать хлориды Pd и Rh элементоорганическими соединениями свинца, кремния, германия, бора и меди, в присутствии которых выход диизоцианата не превышает 32% [54].

Наиболее эффективно совместное применение органических и неорганических активаторов. При введении в катализатор PdCl₂ — пиридин

окислов Cr, Fe или Mo, смеси Fe_2O_3 — MoO_3 или молибдатов железа (марганца) выход толуилен-2,4-диизоцианата составляет 60% [104—106], 75%, 85%, 92% [90] и 73—78% [103] соответственно.

В качестве катализаторов синтеза толуилен-2,4-диизоцианата кроме хлоридов палладия и родия применяют некоторые комплексные соединения этих элементов. Комплексы Pd (пиридин)₂(NCS)₂, Pd (пиридин)₂(NCO)₂, Pd (изохинолин)₂(NCS)₂, Pd (изохинолин)₂Cl₂, Rh (пиридин)₃Cl₃ без добавок малоактивны; в их присутствии выход диизоцианата не превышает 10% [107—109]. Комплексы PdCl₂ с диметилцианамидом, дibenзилцианамидом и дифенилцианамидом позволяют получать 4, 5 и 31% диизоцианата соответственно [100, 110]. В присутствии Pd (пиридин)₂Cl₂, Pd(CO)₂Cl₂, Pd(CO) (пиридин)Cl₂, Pd(CO) (пиридин-оксид)Cl₂, Pd(CO) (2,5-лутидин)₂Cl₂, Pd(CO) (изохинолин)Cl₂ образуется 20—40% толуилен-2,4-диизоцианата [109, 111—114]. Для активации комплексов Pd (пиридин)₂Cl₂, Pd (изохинолин)₂Cl₂, Rh (пиридин)₃Cl₃ предлагают [108] использовать водород, воду, муравьиную, щавлевую, соляную и борную кислоты, которые однако малоэффективны (выход диизоцианата не более 44%). До 57% толуилен-2,4-диизоцианата получается в присутствии Pd (пиридин)₂Cl₂— MoO_3 с добавкой дифенилкарбоната [115], а с добавкой диарилмочевины выход составляет лишь 23% [116].

Одним из наиболее активных и селективных катализаторов карбонилирования 2,4-динитротолуола окисью углерода является система Pd (пиридин)₂Cl₂— Fe_2O_3 — V_2O_5 (выход диизоцианата до 90%) [117].

В качестве активаторов катализатора Pd (изохинолин)₂Cl₂ испытаны [118] хлориды металлов, которые в соответствии с величиной выхода диизоцианата можно расположить в ряд: $SbCl_5$ (2%)< $ZnCl_2$ (4—10%)< $PbCl_2$ (11%)< $BiCl_3$ (15%)< $CrCl_3$ (18%)< $MoCl_5$ (20%)< VCl_4 (23%)< $TiCl_4$ (25%)< $FeCl_3$ (26%)< $HgCl_2$ (27%)< $ZrCl_4$ (28%)< $MnCl_2$ (32%)< $GeCl_4$ (56%). При добавлении Fe_2O_3 — CrO_3 , CrO_3 или Cr(CO)₆— MoO_3 к комплексу Pd (изохинолин)₂Cl₂ выход толуилен-2,4-диизоцианата возрастает до 54—65% [119, 120].

Известные гетерогенные катализаторы карбонилирования 2,4-динитротолуола менее эффективны, чем рассмотренные выше гомогенно-гетерогенные катализаторы [90, 117]. Выход диизоцианата на катализаторе 9% RhCl₃/C— V_2O_5 в присутствии фосгена не превышает 29% [121]. Комплекс Pd (пиридин)₂Cl₂, нанесенный на CrO_3/Al_2O_3 , еще менее селективен (выход диизоцианата 15%) [122]. Не более 10% диизоцианата образуется в присутствии Pd (пиридин)₂Cl₂, адсорбированного на сополимере дивинилбензола, стирола и 4-винилпиридина [123, 124]. Менее 13% толуилен-2,4-диизоцианата получено на катализаторе, содержащем палладий или родий на Al_2O_3 , силикагеле, активированном угле [97, 125] или на $CuBr_2/MoO_3$ [65, 126]. Наибольшей активностью и селективностью обладает промотированный пиридином гетерогенный катализатор PdO— MoO_3 — Fe_2O_3/Al_2O_3 , в присутствии которого толуилен-2,4-диизоцианат образуется со скоростью 70 г/г Pd·час и с выходом 70% [89].

V. МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Механизм взаимодействия CO и нитросоединений изучен пока недостаточно, и было бы преждевременно делать окончательные выводы. Однако имеющиеся данные позволяют сформулировать рабочую гипотезу, которая объясняет основные особенности процесса и позволяет

наметить пути поиска эффективных катализаторов и новых направлений реакции.

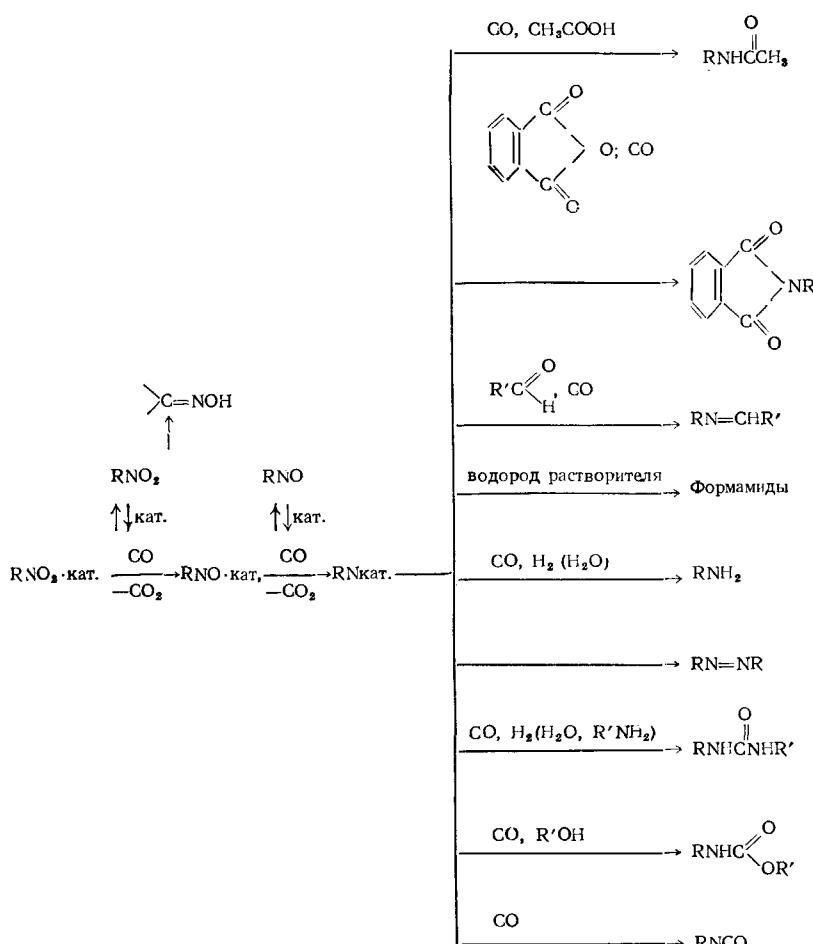
В синтезе большинства азотсодержащих веществ (аминов, амидов, имидов, оснований Шиффа, азосоединений, замещенных мочевин, изоцианатов) карбонилированием нитросоединений, как полагают, одним из промежуточных продуктов является нитрен в свободном виде или в виде комплексов. Нитрены — высокореакционноспособные короткоживущие частицы, которые существуют в синглетном или триплетном (бидарикальном) состояниях. Обычно об образовании нитренов судят по конечным продуктам превращения, но иногда удается их зафиксировать в виде малостойких комплексов. Так, при восстановлении алифатических нитросоединений нонакарбонилом железа $Fe_2(CO)_9$, выделены нитреновые комплексы $(RN)_2Fe_2(CO)_6$, $(RN)_2Fe_2(CO)_7$, $(RN)_2Fe_3(CO)_9$, которые при нагревании превращаются в формамиды и мочевины [17]. Нитробензол под действием $Fe_3(CO)_{12}$ также образует нитреновый комплекс $(RN)_2Fe_3(CO)_9$, который в присутствии источника водорода превращается в анилин [22].

Каталитическое восстановление ароматических нитросоединений в присутствии $Fe(CO)_5$, приводящее к образованию аминов и (или) азосоединений (в зависимости от условий реакции и природы нитросоединения), очевидно, также проекает через промежуточное образование нитреновых комплексов с карбонилом железа. Об этом свидетельствует образование специфических, присущих нитренному механизму, побочных продуктов (карбазола и др.) [11]. Установлена аналогия между каталитическим (на $PdCl_2$) карбонилированием нитросоединений и реакциями арилазидов (классического источника нитренов): селективность синтеза изоцианатов увеличивается при повышении давления CO и образуются идентичные побочные продукты [79, 127]. Косвенные доказательства нитренного механизма получены также при карбонилировании нитробензолов на родиевых катализаторах. Было найдено (см. таблицу), что направление реакции зависит от состава реакционной среды: в идентичных условиях при наличии в газовой фазе водорода образуются мочевины, в этаноле получается смесь амина, мочевины и уретана, в присутствии моно- или диальдегидов выделяются основания Шиффа и амиды соответственно, а в присутствии дифенилацетилена — N-арилимиды 2,3-дифенилмалеиновой кислоты [15, 16, 20, 21, 25].

На основании имеющихся в настоящее время данных общая схема реакции карбонилирования нитросоединений, по-видимому, может быть представлена следующим образом. Металлокомплексный катализатор под действием восстановительной среды (CO) переходит в одну из своих восстановленных форм, например $[\text{H}Fe(CO)_{11}]$ [23] $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ [86], $Pd(CO)_x(\text{пиридин})_y\text{Cl}$ [58] и взаимодействует с нитро-, а затем с нитрозосоединением, давая комплекс с переносом заряда [86, 128], в котором осуществляется перенос электрона на нитро- или нитрозогруппу. Затем в результате внутрикоординационного дезоксигенирования образуется нитреновый комплекс, который в зависимости от реакционной среды, природы центрального атома и лигандов комплекса, температуры, давления CO превращается в конечные продукты (см. схему).

Таким образом, каталитическое восстановление нитросоединений окисью углерода дает возможность получать целый ряд ценных азотсодержащих продуктов. Это направление химии нитросоединений еще недостаточно изучено, но полученные в настоящее время результаты свидетельствуют о больших синтетических возможностях методов карбонилирования. Практическое значение в настоящее время в первую очередь имеет разработка промышленного способа синтеза изоцианатов.

Схема



Не вызывает сомнения значение рассмотренных выше реакций для теории гомогенного и гетерогенного катализа, а также для химии нитрена.

ЛИТЕРАТУРА

- Мельников Н. Н. Современные направления развития производства и применения пестицидов. М.: Химия, 1970, с. 89.
- Мельников Н. Н. Химия пестицидов. М.: Химия, 1968, с. 203.
- Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
- Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. совещ. Владимир, 1976, т. 1, с. 6.
- Chem. and Eng. News, 1976, v. 54, № 21, p. 12.
- Chem. Eng., 1977, v. 84, № 6, 73.
- Rucger C., Schweitlick K., Kammer H. Z. Chem. 1974. B. 14, S. 152.
- Buckley G., Ray N. J. Chem. Soc., 1949, p. 1154.
- Landesberg J. M., Katz L., Olsen C. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 930.
- Alper H., Edwards J. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 1543.
- Kmichek E. J. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2014.
- Knifton J. F. Пат. США 3734964 (1973); C. A., 1973, v. 79, 31469.
- Франц. пат. 2046688 (1971); РЖХим., 1972, 8Н76.

14. *Knifton J. F.* J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3296.
15. *Iqbal A.* Ibid., 1972, v. 37, p. 2591.
16. *Iqbal A.* Chem. Technol., 1974, v. 4, p. 566.
17. *Alper H.* Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 976.
18. *Yamashita M., Watanabe Y., Mitsudo T., Takegami Y.* Tetrahedron Letters, 1976, p. 1585.
19. *Kajimoto T., Tsuji I.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 827.
20. *Iqbal A.* Helv. Chim. Acta, 1972, v. 55, p. 798.
21. *Iqbal A.* Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 641.
22. *Landesberg I. M., Latz L., Olsen C.* J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 930.
23. *Abbayes H., Alper H.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 98.
24. *Eplattemier F. L., Matthys P., Calderazzo F.* Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 342.
25. *Iqbal A.* Tetrahedron Letters, 1971, p. 3385.
26. *Appell H.* J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 2021.
27. *Harper J. I. J.* Chem. Eng. Data, 1976, p. 245.
28. *Yamashita M., Nurushima K., Watanabe Y., Mitsudo T., Takegami Y.* Chem. Commun., 1976, p. 670.
29. *Hearsey C. I.* Пат. ФРГ 2317122 (1973); С. А., 1974, v. 80, 14767.
30. *Macho V., Hudec I., Polievka M., Filadejyova M.* Chem. Prom., 1975, v. 25, p. 140.
31. *Brachman W.* Discuss. Faraday Soc., 1968, v. 46, p. 122.
32. *Dieck H. A., Lainer R. M., Heck R. F.* J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2019.
33. *Schoenberg A., Heck R. F.* Ibid., 1974, v. 39, p. 3327.
34. *Yamahara T., Takamatsu S., Hirose K.* Яп. пат. 72 34341 (1972).
35. Франц. пат. 1379231 (1964); С. А., 1965, v. 62, 16121.
36. Пат. Нидерл. 6609480 (1967); С. А., 1967, v. 67, 32450.
37. Пат. Нидерл. 6609601 (1967); С. А., 1967, v. 67, 2873.
38. Брит. пат. 1092157 (1967); С. А., 1968, v. 68, 87010.
39. Пат. Нидерл. 6502601 (1965); С. А., 1966, v. 64, 11126.
40. *Kober E. H., Schnabel W. S.* Пат. США 2923850 (1976).
41. *Mizoguchi Y., Shohache I., Toshiguki Y.* Яп. пат. 7492041 (1974); С. А., 1975, v. 82, 72629.
42. *Zajacek J. G., McCoy I. J.* Пат. США 3993685 (1976); С. А., 1977, v. 86, 89440.
43. Пат. Нидерл. 6613551 (1967); С. А., 1967, v. 68, 12726.
44. *Balling P. J., Wiesner G. L.* Франц. пат. 2008365 (1970); С. А., 1970, v. 73, 66302.
45. *Hirai Y., Miyata K., Aiga M., Kuneta F.* Заявка ФРГ 2603574 (1976); С. А., 1976, v. 85, 123648.
46. Пат. Нидерл. 7502156 (1975); С. А., 1976, v. 84, 30723.
47. *Hirai Y., Miyata K., Hasegawa S., Omura F.* Заявка ФРГ 2623694 (1976); С. А., 1977, v. 86, 106205.
48. *Hardy W., Bennett R.* Tetrahedron Letters, 1967, p. 961.
49. Пат. США 3481967 (1969); С. А., 1970, v. 72, 900386.
50. Франц. пат. 2192096 (1974); С. А., 1975, v. 83, 15756.
51. Пат. ФРГ 2334532 (1974); С. А., 1974, v. 80, 95468.
52. *Yamahara T., Deguchi T., Usui M., Ioshihara H., Hirose K.* Яп. пат. 7268086 (1972); С. А., 1974, v. 80, 95469.
53. *Yamahara T., Usui M.* Яп. пат. 74135943 (1974); С. А., 1975, v. 83, 155776.
54. *Smith E.* Пат. США 3644460 (1970); С. А., 1970, v. 73, 77844.
55. *Kober E., Schnabel W., Hammond P.* Франц. пат. 1558898 (1969); С. А., 1970, v. 72, 43191.
56. *Ottmann G. F., Kobar E. H., Gavin D. F.* Франц. пат. 1567321 (1969); С. А., 1970, v. 72, 111015.
57. *Ottmann G., Schnabel W., Smith E.* Франц. пат. 1556776 (1969); С. А., 1969, v. 71, 49523.
58. *Раззуаев Г. А., Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Горбунова Л. В., Вавилина Н. Н., Чимишкян А. Л., Сметанин А. В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2567.
59. Пат. Нидерл. 6513844 (1966); С. А., 1966, v. 65, 20056.
60. *Ottmann G., Cavin D., Kobar E.* Пат. США 3979427 (1976).
61. Пат. США 3461149 (1969); С. А., 1966, v. 65, 2056.
62. *Dodman D., Pearson R., Wooley J.* Пат. ФРГ 1901202 (1969); С. А., 1969, v. 71, 123894.
63. *Pearson K., Wooley J., Dodman D.* Брит. пат. 3135831 (1973); С. А., 1973, v. 79, 53054.
64. *Ottman G., Kobar E., Cavin D.* Пат. США 3523966 (1970); С. А., v. 72, 98682 (1970).
65. *Kobar E., Schnabel W., Kraus T.* Франц. пат. 1558896 (1969); С. А., v. 72, 43190 (1970).
66. *Schnabel W., Kobar E., Kraus T.* Франц. пат. 154753 (1969); С. А., v. 72, 66602 (1970).
67. *Kobar E., Schnabel W., Kraus T., Ottman G.* Франц. пат. 1558899 (1969); С. А., 1970, v. 72, p. 66597.

68. Ottman G., Kober E., Gavin D. Пат. США 3481—68 (1969); С. А., 1970, в. 72, 43144.
69. Kober E., Richard R. Пат. США 3884952 (1975); С. А., 1975, в. 83, 165029.
70. Prichard W. Франц. пат. 1570333 (1969); С. А., 1970, в. 72, 100263.
71. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2597.
72. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И. Там же, 1979, с. 585.
73. Schanbel W. K., Kober E. H. J. Organometal. Chem., 1969, в. 19, р. 455.
74. Goggins P. L., Mink J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, р. 534.
75. Hurley T., Robinson H. Пат. ФРГ 1966434 (1973); С. А., 1973, в. 74, 5844.
76. Манов-Ювенский В. И., Нефедов Б. К. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2139.
77. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Чимишкан А. Л., Энгалин В. М. Кинетика и катализ, 1978, с. 1065.
78. Новиков С. С., Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Джуринский Б. Ф., Лысанова Г. В., Резник Е. М., Гохман Л. З., Чимишкан А. Л., Сметанин А. В. ДАН СССР, 1979, т. 246, с. 118.
79. Weigert F. I. J. Org. Chem., 1973, в. 38, р. 1316.
80. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Новиков С. С. ДАН СССР, 1977, т. 234, с. 1343.
81. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И. Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по химии карбенов и их аналогов. М., 1977, с. 36.
82. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Новиков С. С. Тезисы докл. VI Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений. М., 1977, с. 82.
83. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Новиков С. С. Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по состоянию и перспективам развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Баку, 1978, т. 1, с. 171.
84. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2333.
85. Tietz H., Unverferth K., Schwetlick K. Z. Chem., 1978, S. 98.
86. Unverferth K., Schwetlick K. React. Kinet. Catal. Letters, 1977, в. 6, р. 231.
87. Пат. ФРГ 1237103 (1967).
88. Prichard W. Пат. США 3576836 (1969); С. А., 1970, в. 72, 100263.
89. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Хошудурдыев Х. О., Новиков С. С. ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 1088.
90. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Хошудурдыев Х. О. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 113.
91. Нефедов Б. К., Манов-Ювенский В. И., Хошудурдыев Х. О. Там же, 1977, с. 1555.
92. Франц. пат. 219296 (1974); С. А., 1975, в. 83, 165043.
93. Franco N., Kobinoh A. Пат. ФРГ 1944746 (1970); С. А., 1970, в. 73, 3649.
94. Smith E. Пат. ФРГ 1910303 (1969); С. А., 1969, в. 71, 112603.
95. Smith E. Пат. ФРГ 1907595 (1969); С. А., 1970, в. 72, 31474.
96. Smith E. Пат. ФРГ 1909190 (1969); С. А., 1970, в. 72, 21477.
97. Smith E. Пат. ФРГ 2004571 (1970); С. А., 1970, в. 73, 88378.
98. Smith E., Kober E. Пат. ФРГ 2011809 (1970); С. А., 1971, в. 74, 12812.
99. Пат. США 3637785 (1972); С. А., 1973, в. 78, 150356.
100. Smith E. Пат. ФРГ 1958013 (1970); С. А., 1970, в. 73, 25051.
101. Smith E. Пат. ФРГ 2005811 (1970); С. А., 1970, в. 73, 109468.
102. Smith E. Пат. ФРГ 2005812 (1970); С. А., 1970, в. 73, 109476.
103. Франц. пат. 2120110 (1972); С. А., 1972, в. 77, 114022.
104. Франц. пат. 2155242 (1973); С. А., 1973, в. 78, 148428.
105. McClure J., Conklin G. Пат. ФРГ 2241512 (1973); С. А., 1973, в. 78, 148428.
106. Smith E., Schnabel W. Пат. ФРГ 1815517 (1969); С. А., в. 71, 80911 (1969).
107. Hurley T., Robinson M. Франц. пат. 2014174 (1970); С. А., в. 72, 78650 (1970).
108. Yamahara T., Takamatsu S., Shichiro H., Kenichi D., Usui M., Yoshihara H. Пат. ФРГ 2311092 (1973).
109. Hurley T., Robinson H. Пат. ФРГ 1966434 (1973); С. А., 1973, в. 74, 5844.
110. Franco N., Robinson M. Пат. США 3743664 (1973); С. А., 1973, в. 79, 67053.
111. Hammond P., Scott J. Пат. США 3812169 (1974); С. А., 1974, в. 81, 78471.
112. Schnabel W., Kober E. Пат. ФРГ 2011810 (1970); С. А., 1971, в. 74, 12810.
113. Yamahara T., Deguchi T., Nakamura S. Пат. ФРГ 2416683 (1974); С. А., 1975, в. 82, 98736.
114. Yamahara T., Takamatsu S., Hirose K. Яп. пат. 7364048 (1973); С. А., 1974, в. 80, 120518.
115. Kober E., Schnabel W. Пат. ФРГ 2018299 (1970); С. А., 1971, в. 74, 316430.
116. Yamahara T., Deguchi H., Usui H., Yoshihara H., Hirose K. Яп. пат. 7418848 (1974); С. А., 1974, в. 80, 133007.
117. Tietz H., Unverferth K., Schwetlick K. Z. Chem., 1977, B. 17, S. 368.
118. Smith E. Пат. ФРГ 1958593 (1970); С. А., 1971, в. 74, 31641.
119. Hammond P., Franco N. Пат. США 3823174 (1974); С. А., 1975, в. 82, 4750.
120. Yamahara T., Takano T., Nakamura S. Яп. пат. 7552044 (1975); С. А., 1975, в. 83, 113938.

121. *Kober E., Schnabel W., Krous T., Ottmann G.* Брит. пат. 1313199, (1973); С. А., 1974, в. 79, 54031.
122. *Hammond P., Scott J., Claruc W., Denton W.* Пат. США 3828089 (1974); С. А., 1974, в. 81, 153058.
123. *Yamahara T., Usui M.* Пат. ФРГ 2413962 (1974); С. А., 1975, в. 82, 3958.
124. *Yamahara T., Usui M.* Франц. пат. 2222363 (1974); С. А., 1975, в. 82, 3958.
125. *Kober E., Martin R.* Франц. пат. 2014241 (1970); С. А., 1970, в. 72, 66595.
126. *Yamahara T., Usui M., Mirose K., Deguchi T.* Яп. пат. 7481345 (1974); С. А., 1974, в. 81, 169293.
127. *Bennett R., Hardy W.* J. Amer. Chem. Soc., 1968, в. 90, 3295.
128. *Mehlhorm A., Rüger C., Sehwetlick K.* J. Prakt. Chem., 1975, B. 317, S. 575.

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