

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНОЛОВ

Н. И. Шуйкин и Е. А. Виктороза

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1229
I. Алкилирование фенолов непредельными углеводородами	1230
1. Применение кислот в качестве катализаторов алкилирования	1230
2. Каталитическое действие хлоридов металлов в реакции алкилирования фенолов алкенами	1235
3. Фтористый бор — катализатор алкилирования фенолов алкенами	1237
II. Алкилирование фенолов спиртами	1240
III. Алкилирование фенолов галоидными алкилами	1249

ВВЕДЕНИЕ

Химия фенолов получила широкое развитие за последние два десятилетия. Одним из направлений работ в этой области является синтез алкилзамещенных, изучение их свойств и изыскание путей эффективного применения алкилфенолов в промышленной практике.

Среди весьма важных путей применения алкилированных фенолов, обусловленных их легкой окисляемостью, интересно использование алкилфенолов в качестве антиокислителей для авиационных топлив¹⁻⁵, смазочных масел⁶⁻⁹, различных жиров¹⁰⁻¹³, натуральной резины, синтетического каучука¹³⁻¹⁷ и других органических соединений¹⁸⁻²³. Алкилфенолы используются также как депрессоры смазочных масел²⁴⁻²⁷, в качестве исходных продуктов для получения гербицидов и фунгицидов²⁸, бактерицидов²⁹, инсектицидов³⁰ и как дезинфицирующий материал³¹. Даже перечисленные здесь примеры практического применения алкилфенолов показывают как широки перспективы использования их в народном хозяйстве.

В настоящей статье сделана попытка дать обзор многочисленных исследований по каталитическому синтезу алкилфенолов, который имеет ряд преимуществ перед другими методами вследствие простоты исходных веществ, доступности катализаторов и высоких выходов продуктов алкилирования.

Поскольку в качестве исходных веществ в каталитическом синтезе алкилфенолов наиболее часто применяются непредельные углеводороды, спирты и галоидные алкилы, казалось целесообразным систематизировать литературный материал по характеру алкилирующих фенолы веществ. В отдельных главах материал рассматривается применительно к отдельным катализаторам, характер которых в значительной степени определяет строение и соотношение образующихся продуктов алкилирования.

Катализаторами процесса алкилирования фенолов обычно являются различные кислые агенты: серная, фосфорная, борная и галоидоводородные кислоты, хлорная кислота, фтористый бор и его молекулярные соединения, хлориды цинка и алюминия, природные глины и промышленные алюмосиликаты, ионообменные смолы, феноксид алюминия и др.

I. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

1. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

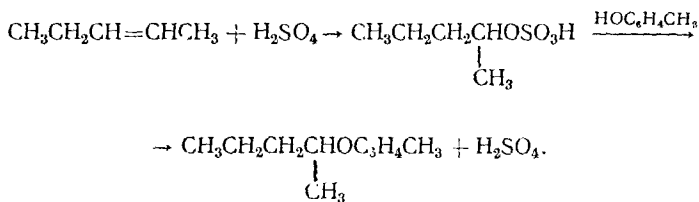
Одним из первых катализаторов, нашедших применение в реакции алкилирования фенолов алкенами, является серная кислота³²⁻³⁴, которую вводили в эту реакцию как в чистом виде, так и в смеси с другими веществами — уксусной³²⁻³⁷ и борной³⁸ кислотами, а также с добавками солей, например, сульфата аммония³⁹.

Количество применяемой серной кислоты весьма различно. Так, Кеннингс³²⁻³⁴ вводил в реакцию алкилирования фенолов изоамиленом и стиролом десятикратный объем раствора 1 части концентрированной серной кислоты в 9 частях ледяной уксусной. Однако в последующих работах количество серной кислоты было значительно уменьшено, и в настоящее время оно составляет 3—10% от веса фенола⁴⁰⁻⁴⁴.

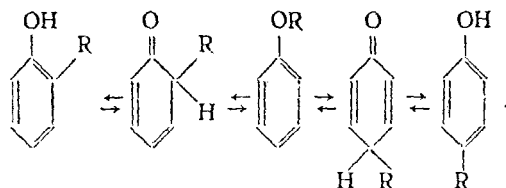
Мамедалиевым⁴² была поставлена специальная работа по изучению влияния количества серной кислоты на выход алкилата на примере алкилирования *о*-крезола алкенами. При этом было показано, что применение кислоты в количестве свыше 5% вызывает снижение выхода алкилата и, в первую очередь, выхода моноалкилированных продуктов.

В литературе нет указаний на получение этилфенолов алкилированием фенола этиленом в присутствии серной кислоты. Лишь в 1958 г. Мамедалиев⁴² провел подобное алкилирование *о*-крезола, однако этил-*о*-крезолы выделены не были. Алкилированием в тех же условиях (140—150°) *о*-крезола пропиленом, *n*-бутиленом и изобутиленом были получены моноалкилкрезолы с выходами, соответственно, 42, 51 и 55% и диалкил-*о*-крезолы с выходами 14, 15 и 17%.

Поскольку алкены с большим молекулярным весом и, в особенности, с разветвленной цепью углеродных атомов легче вступают в реакцию алкилирования, а образующиеся продукты находят разнообразное применение, более подробно изучено алкилирование фенолов бутенами, пентенами, диизобутеном и др. Температурные условия проведения этой реакции весьма разнообразны. В ранних работах³²⁻³⁴ описано алкилирование при комнатной температуре, так что на доведение реакции до конца требовалось несколько суток. Невысокие выходы получающихся в этих условиях алкилфенолов объясняются, по-видимому, низкой температурой, которая благоприятствует образованию соответствующих фениловых эфиров. Позднее в ряде работ^{45, 46} отмечалось, что пониженная температура способствует алкилированию по кислороду, протекающему по следующей схеме⁴⁵:



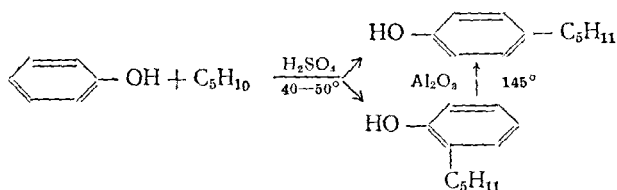
Нательсон⁴⁶ показал, что сдвигу в равновесной смеси фениловый эфир \rightleftharpoons алкилфенол, образующейся в любом процессе алкилирования, в сторону образования алкилфенола благоприятствует повышение температуры. Алкилируя фенол ненасыщенным углеводородом в присутствии серной кислоты, сначала при 0—10°, а затем повышая температуру до 65°, он получал алкилфенолы с выходом до 90%; автор считал, что повышение температуры вызывает изомеризацию алкилфенилового эфира, протекающую через ряд стадий:



Поэтому для непосредственного образования бутил- и амилфенолов применяют более высокую температуру алкилирования от 40 до 150°^{36, 47-49}.

Соотношение реагентов фенол — алкен зависит от характера целевого продукта. При эквимолекулярном соотношении исходных веществ, как правило, основным результатом реакции является образование моноалкилфенола^{44, 48, 50-54}.

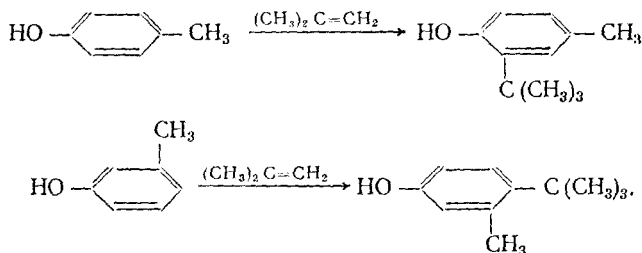
При наличии избытка алкена образуются ди- и триалкилфенолы^{40, 47, 54, 55}. Место вступления алкильной группы определяется как строением исходного фенола, так и температурными условиями процесса алкилирования, а также особенностями применяемых катализаторов. Так, при алкилировании фенола и *o*-крезола пентеном при 40—50° образуется смесь *o*- и *p*-изомеров^{56, 57}, которая после дополнительной обработки при более высокой температуре (145°) в присутствии активированной глины дает чистый *p*-изомер⁵⁷:



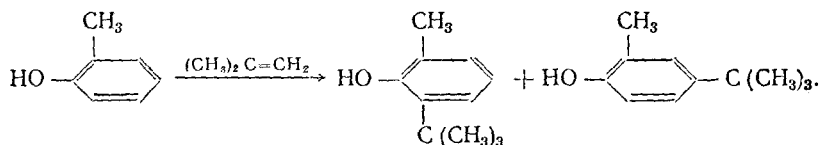
Образование смеси *o*- и *p*-трет.-бутилфенолов наблюдается и при алкилировании фенола изобутиленом при 90°⁴³. Проведение же этой реакции при более высокой температуре (120—150°) дает продукт реакции *p*-алкилфенол⁵⁸.

Характер и количество образующихся изомеров определяется также структурой исходного фенола^{59, 60}.

Вейнрих⁵⁹ изучал строение изомеров, образующихся при алкилировании крезолов и ксиленолов изобутиленом при 60—70°. *p*- и *m*-Крезолы образуют при этом по одному монозамещенному трет.-бутилкрезолу, соответственно 4-метил-2-трет.-бутилфенол и 3-метил-4-трет.-бутилфенол:

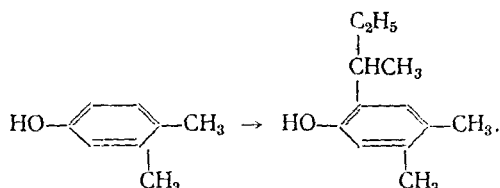


o-Крезол в этих условиях образует два монозамещенных продукта: 2-метил-6-трет.-бутилфенол и 2-метил-4-трет.-бутилфенол:



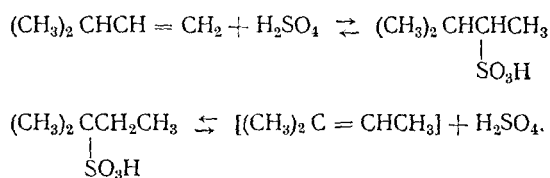
Стивенс⁶¹ осуществил разделение изомерных крезолов и ксиленолов, пользуясь различной растворимостью в щелочи и в растворе Кляйзена алкилфенолов, образующихся при алкилировании крезолов и ксиленолов изобутиеном в присутствии малых количеств серной кислоты (3—5%). При этом автор установил ряд закономерностей, определяющих место вступления третично-бутильной группы. Было показано, что третично-бутильная группа не входит в ядро ни между двумя метильными группами, ни между метильной группой и гидроксильной; поэтому, например, 3,5-ксиленол с изобутиеном не реагирует⁶¹.

Характерной особенностью процесса алкилирования фенолов алкенами в присутствии серной кислоты является тенденция к перегруппировке вступающих алкильных групп, проявляющаяся в следующем направлении: первичная → вторичная → третичная. Эта перегруппировка сводится к перемещению водородных атомов без изомеризации углеродного скелета. Так, Альберт⁵⁴ при алкилировании 3,4-диметилфенола бутеном-1 получил 3,4-диметил-6-втор.-бутилфенол:

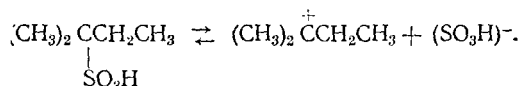


Паркер и Гольдблат⁶² из изобутилена и фенола получили 4-трет.-бутилфенол, а также 4-трет.-амилфенол при алкилировании фенола как 2-метилбутеном-1, так и 2-метилбутеном-2. Подобные закономерности наблюдались авторами ряда работ^{33, 40, 42, 43, 45, 58—60, 63, 64}.

Ипатьев, Пайнс и Шмерлинг^{65, 66} установили, что серная кислота оказывает изомеризирующее действие на алкены почти во всех случаях использования последних для синтеза алкилбензолов. Авторы считают, что первичным продуктом реакции является моноалкилсульфат, в зависимости от условий подвергающийся изомеризации, скорость которой зависит от строения исходного алкена. Например:

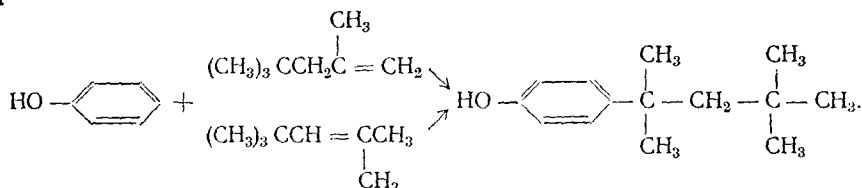


Образующийся сульфат может затем, по-видимому, давать ионы карбония:

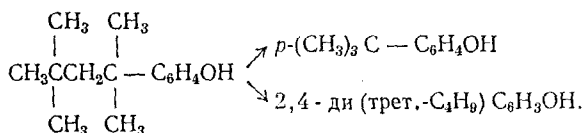


В тех случаях, когда скорость изомеризации мала (например, в случае пентена-1) образуется смесь алкилбензолов, в случае же изоамилена скорость изомеризации настолько велика, что образуется лишь трет.-амилбензол. По-видимому, приведенная выше схема алкилирования бензола верна и для случая алкилирования алкенами фенолов. Явление изомеризации вступающего радикала наблюдается и при алкилировании фенолов димером изобутена — диизобутиеном, представляющим собой смесь 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2. Как установил Нидерл⁶⁷, при действии на фенол диизобутена (температура 10—50°, количество серной кислоты 5%) образуется *p*-изомер, т. е. 2-(*p*-гидроксифенил)-2,4,4-триметилпентан, или *p*-трет.-

октилфенол:

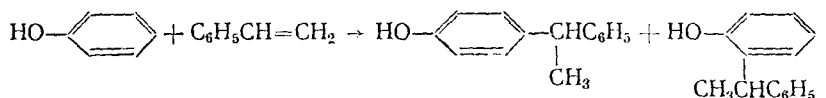


Несмотря на низкую температуру реакции, автору⁶⁷ не удалось выделить трет.-октилового эфира фенола, что согласуется и с данными Ипатьева⁶⁸. Последним было установлено, что *p*-трет.-октилфенол является продуктом этой реакции только в случае применения низкой температуры и небольших количеств серной кислоты. При проведении реакции при более высокой температуре (85°) и в присутствии больших количеств серной кислоты (~20%) возникает *p*-трет.-бутилфенол, для образования которого Ипатьевым была предложена следующая схема:



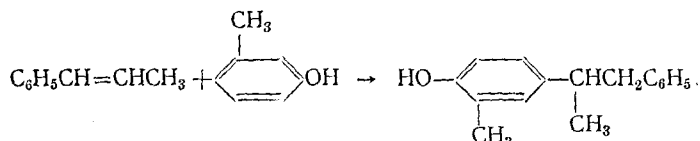
Правильность схемы была подтверждена образованием *p*-трет.-бутилфенола и 2,4-дитрет.-бутилфенола нагреванием *p*-трет.-октилфенола с фосфорной кислотой до 140° в запаянной трубке. *p*-Трет.-октилфенол был получен в условиях, подобных описанным Нидерлом и рядом авторов⁶⁹⁻⁷¹. В аналогичных условиях были получены соответствующие *p*-октилзамещенные крезолов^{71, 72} и двухатомных фенолов^{71, 73}.

Помимо ациклических углеводородов, для реакции алкилирования фенолов в присутствии серной кислоты применялись терпены⁷⁴ и ароматические углеводороды с неопредельной боковой цепью, например, стирол^{32, 75-77} и 1-фенилпропен-1⁷⁸. Фриш⁷⁶ осуществил конденсацию фенола и стирола в присутствии малых количеств серной кислоты (~1%). Для успешного проведения этой реакции требуется достаточно высокая температура (120—200°) и большой избыток исходного фенола (соотношение фенол:стирол=4:1⁷⁶ и 7:1,5⁷⁷), что дает возможность снизить полимеризацию стирола до минимума. При этом общий выход замещенных фенолов достигает 75—85%⁷⁶; последние представляют собой смесь *o*- и *p*-изомеров в молярном отношении (3:2) (α -фенилэтил)-фенолов:



Высокие выходы α -фенилэтилфенолов порядка 85—90% были получены Буу-Хой⁷⁹ при алкилировании стиролом фенола, а также *o*- и *p*-крезолов. Реакцию проводили при 100°, снижение степени полимеризации достигалось разбавлением реакционной смеси толуолом, дающим возможность избежать введения в реакцию большого избытка фенолов.

Нидерл⁷⁸ осуществил реакцию между α -фенилпропеном и изомерными крезоломи. При этом было установлено, что в результате реакции образуются соответствующие 1-фенил-2-(оксиметилфенил)-пропаны, например, для *o*-крезола — 1-фенил-2-(4-окси-3-метилфенил)-пропан:



Помимо перечисленных алкилбензолов, в этой реакции в описанных выше условиях применялись 2-фенилбутен-2 и 2-фенилпентен-2⁸⁰.

В качестве катализаторов реакции алкилирования фенолов алкенами были предложены и некоторые сульфокислоты. Прозэлл⁸¹ применил в описываемой реакции алкилсульфокислоты состава C_1-C_3 . Особенность этих катализаторов заключается в способности вызывать полимеризацию исходного алкена при довольно низкой температуре порядка 70°. Автор таким путем получил октилфенол с выходом 98%, додецилфенол с выходом 68% и пентадецилфенол с выходом 78%, применив катализатор состава 91% $RSO_3H + 3\% H_2SO_4 + 6\% H_2O$ и в качестве алкилирующих агентов как индивидуальные алкены, так и их полимеры.

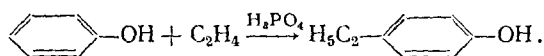
На применение *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора в синтезе карвенилфенола был взят патент Вуйтсом⁸². Китчен⁸³ использовал бензолсульфокислоту в синтезе терпенилфенолов. Им был получен 2,4-диметил-6-изоборнилфенол с выходом 35% реакцией камфена и 2,4-диметилфенола в растворе толуола при 129–130°. В некоторых случаях катализатором может служить сульфокислота алкилируемого фенола. Так, например, с этой целью смешивались эквимолекулярные количества крезольной фракции и серной кислоты; к образовавшейся крезолсульфокислоте добавлялась свежая порция крезольной фракции, и при 120° отгонялась выделившаяся вода, затем добавлялся димер бутена. Выход октилкрезолов достигал 86%^{72, 84}.

В патентной литературе есть указание на применение фторсульфоновой кислоты в реакции алкилирования фенола изобутеном и диизобутеном⁸⁵. При проведении реакции между изобутеном и фенолом в растворе бензола при 25° в присутствии фторсульфоновой кислоты образуется почти исключительно *p*-третичнобутилфенол с выходом 84% и лишь 2,5% соответствующего *o*-изомера, что существенно отличает действие упомянутого катализатора от действия серной кислоты в тех же условиях^{56, 57}.

В последние годы алкилфенолы были получены с высокими выходами при применении в качестве катализаторов катионообменных смол типа сульфированного полимера^{86–88}. Так, Лев⁸⁶ получил при алкилировании фенола в присутствии амберлита ноненом-1, диизобутеном и изобутеном при 100–110° и атмосферном давлении нонилфенол, *p*-трет.-октилфенол и *p*-трет.-бутилфенол с выходами, соответственно, 90, 73 и 88%. Буасселе и Парк⁸⁸ в качестве катализаторов использовали сульфированные полистирольные смолы. Авторами был получен 2-трет.-бутил-*p*-крезол с выходом 62%.

Исагулянц⁸⁹ применил в реакции алкилирования фенолов катионообменную смолу КУ-1, представляющую собой сульфированный продукт конденсации фенола с формальдегидом и смолу КУ-2 — сульфированный продукт сополимеризации стирола и дивинила. При температуре реакции 90–140° автор получил высокие выходы (75–99%) *p*-алкилфенолов алкилированием фенола изобутеном, изоамиленами, октеном, стиролом и др. Интересно отметить, что автором не были выделены полиалкилированные продукты, на образование которых указывали авторы⁸⁸, применявшие в этой реакции катиониты.

Фосфорная кислота в качестве катализатора реакции алкилирования фенолов непредельными углеводородами нашла гораздо более ограниченное применение, чем серная кислота, что в значительной степени объясняется большей доступностью последней, а также в некоторых случаях меньшей эффективностью фосфорной кислоты в описываемой реакции^{68, 79}. Ипатьеву⁹⁰ удалось получить этилфенол с выходом 43% алкилированием фенола этиленом в присутствии фосфорной кислоты в автоклаве при 225° и давлении 80–95 атм. Поскольку фенол в тех же самых условиях не изменяется, реакция не идет через стадию образования эфира, а имеет место прямое алкилирование ядра:



Совместно с Пайнсом и Комаревским Ипатьев⁹⁰ провел алкилирование фенола пропиленом при обыкновенном и повышенном давлениях. В обоих случаях был выделен изопропилфенол.

Исагулянц в аналогичных условиях получил изопропил-трет.-бутил-крезолы и их эфиры алкилированием *m*- и *p*-крезолов пропиленом и изобутином⁹¹. Описано алкилирование алкенами в присутствии фосфорной кислоты крезолов^{92, 93}, гваякола⁹⁴, двухатомных фенолов^{95, 96}.

В литературе имеется указание на применение для алкилирования смешанных катализаторов, например, окислов или кислот бора в смеси с органическими двухосновными кислотами или их алкилэфирами⁹⁷.

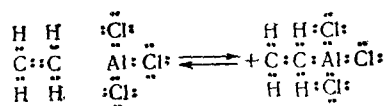
Помимо упомянутых выше кислот в качестве катализаторов рассматриваемой реакции находят применение некоторые соединения галогенов, главным образом галоидоводородные кислоты. Так, Штёрмер⁹⁸ осуществил реакцию между стиролом и фенолом в присутствии йодистоводородной кислоты. Оказалось, что образуется главным образом *p*-оксидифенилэтан с незначительной примесью *o*-изомера, что связано, по-видимому, с большей устойчивостью в этих условиях *p*-изомера. Специально поставленным опытом было показано, что в этих условиях *o*-изомер переходит в *p*-изомер. Калькотт⁹⁹ алкилировал *m*-крезол пропиленом в присутствии фтористоводородной кислоты. Несмотря на низкую температуру, при которой проводилась реакция (0—20°), им был выделен моноизопропил-*m*-крезол. С выходами 45—57% в присутствии того же катализатора из гексена-3 и различных фенолов были получены втор.-гексилрезорцин и втор.-гексил- α -нафтол¹⁰⁰. На применение галоидоводородных кислот в реакции алкилирования фенолов алкенами был взят ряд патентов^{101—105}.

В литературе имеются лишь отдельные указания на использование других галоидных соединений в этой реакции — в частности хлорной кислоты¹⁰⁴ или ее солей^{105—106}, а также хлорокиси фосфора^{107, 108}. Так, *o*-крезол в присутствии смеси хлоратов алюминия и железа или хлората свинца алкилируется октеном и деценом с образованием, соответственно, 4-втор.-октил- и 4-втор.-децил-*o*-крезолов¹⁰⁶. Таким образом, катализатор этого типа позволяет получать главным образом *p*-изомеры.

Применение же при алкилировании фенола изобутином хлорокиси фосфора^{107, 108} дает возможность получать *o*-изомер в значительно большем количестве, чем *p*-изомер. Было установлено, что температура оказывает незначительное влияние на соотношение изомеров¹⁰⁷.

2. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ АЛКЕНАМИ

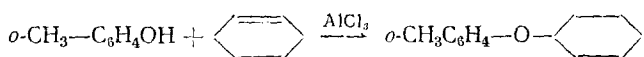
Было найдено, что хлористый алюминий может применяться в реакции алкилирования фенолов алкенами без активаторов, давая высокие выходы алкилфенолов. Роль хлористого алюминия в данном случае, как и других катализаторов с дефицитом электронов в молекуле, сводится к образованию активного комплекса с алкенами:



Этот комплекс взаимодействует с электронной парой ароматического ядра, после чего катализатор элиминируется¹⁰⁹.

Как и при применении серной кислоты, реакция сопровождается изомеризацией радикала, а при вступлении в ядро, например, трет.-октиль-

ного радикала, и его расщеплением. Смит¹¹⁰ при алкилировании фенола диизобутиеном в присутствии хлористого алюминия получил с выходом 67% трет.-бутилфенол и лишь 14% трет.-октилфенола. Побочной реакцией при алкилировании алкенами в присутствии хлористого алюминия является образование хлорпроизводных¹¹¹, за счет присоединения хлористого водорода к исходному алкену, чему способствует низкая температура¹¹². Образование алкилфенилового эфира или алкилфенолов при алкилировании фенолов алкенами в присутствии хлористого алюминия определяется температурой реакции. Нортц¹¹¹ при проведении реакции между *o*-крезолом и циклогексеном при 30° получил циклогексильный эфир *o*-крезола:



Левас¹¹² предложил два различных варианта проведения этой реакции в зависимости от того, какой продукт является конечным — алкиловый эфир фенола или алкилфенолы: 1) образование эфира при проведении реакции в среде сероуглерода при 0° и 2) синтез алкилфенолов при 100° без растворителя. Помимо циклогексена в этой реакции применялись и другие циклические непредельные углеводороды, например, терпены¹¹³. Так, при алкилировании 2,4-диалкилфенолов были получены 2,4-диметил-6-изоборнилфенол и 2,4-ди-втор.бутил-6-изоборнилфенол. Величина алкильных групп в исходном феноле ограничена пятью углеродными атомами из-за пространственных затруднений.

В последнее время хлористый алюминий нашел применение в этой реакции в виде соединения с серной кислотой, которому авторы приписывают формулу $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HSO}_4$ ¹¹⁴. Описано получение детергентов на основе алкилфенолов с длинной цепью углеродных атомов, синтезируемых в присутствии упомянутого катализатора алкилированием фенола полимерами алкенов, содержащих от 16 до 30 углеродных атомов, при 80°¹¹⁴. В некоторых случаях к хлористому алюминию добавляют немного борной кислоты¹¹⁵.

Хлористый цинк также используют в качестве катализатора при алкилировании фенолов алкенами; его обычно получают в процессе алкилирования. В ряде патентов^{116–119} описано введение для этой цели в реакционную массу окиси цинка и газообразного хлористого водорода.

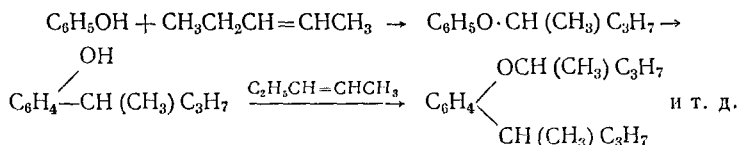
Шуйкиным и сотрудниками¹²⁰ был применен для алкилирования изомерных крезолов пентенами смешанный катализатор — хлористый цинк на окиси алюминия. Реакция алкилирования проводилась при 150° и 2–3 атм и во всех случаях сопровождалась изомеризацией исходного алкена, поэтому конечным продуктом алкилирования крезолов нормальными пентенами являются втор.-амилкрезолы, а при алкилировании изопентенами — трет.-амилкрезолы, главным образом *o*-изомеры^{63, 120}.

В литературе есть указания на применение в этой реакции хлорного железа^{113, 121} и хлорного олова^{113, 122}. В производстве алкилфенолов находят применение и алюмосиликаты. Для проведения реакции смешивают исходные фенол, алкен и инертный разбавитель (циклогексан или низкокипящий парафин) и пропускают эту смесь над контактом при 90–200° и под давлением 6–60 атм¹²³. В некоторых случаях катализатор помещают в вертикально расположенную трубку, в которую снизу поступает алкен (изобутен), а сверху подается фенол. Таким образом, при 127° и 15 атм был получен с выходом 48% 2,4-ди-трет.-бутилфенол и другие алкилфенолы¹²⁴. В тех случаях, когда применялся более высококипящий алкен (диизобутен) реакция в контакте с алюмосиликатом осуществлялась при атмосферном давлении¹²⁵. Использование активированных силикатов в качестве катализаторов алкилирования описано и в других американских патентах^{126–128}.

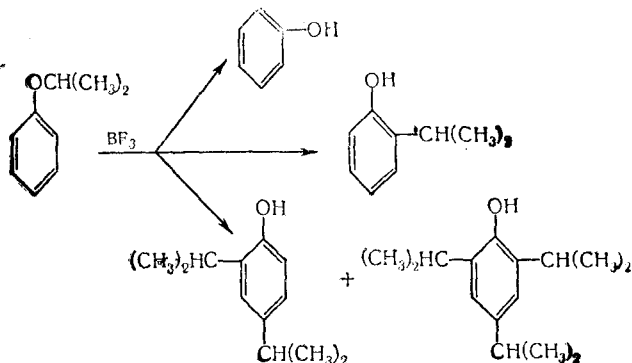
3. ФТОРИСТЫЙ БОР — КАТАЛИЗАТОР АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ АЛКЕНАМИ

За последние годы в качестве катализатора реакции алкилирования широко используется фтористый бор и различные катализаторы, приготовленные на его основе*.

Ряд молекулярных соединений фтористого бора применяется в качестве катализаторов в процессах алкилирования фенолов алкенами $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$, $H_3PO_4 \cdot BF_3$, $BF_3 \cdot H_2O$ и др.¹³⁰⁻¹³². Фтористый бор как катализатор имеет одну ярко выраженную особенность, а именно способность вызывать полимеризацию алкенов даже при сравнительно низкой температуре. Так, например, в присутствии его пропилен полимеризуется более, чем в три раза, уже при обычной температуре. Поэтому при использовании фтористого бора в реакции алкилирования фенолов требуется специальный подбор концентрации катализатора, температуры и времени контакта. Как и при применении других катализаторов, при работе с фтористым бором может происходить как образование алкилфенолов, так и образование эфиров фенолов. Сова¹³³ получил смесь *o*-изопропилфенола и изопропилового эфира фенола при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого бора при -2° . Завгородний¹³⁴ указывает, что взаимодействие фенола с псевдобутиленом, протекающее при температуре от -10 до -5° , дает втор.-бутилфенол, который составляет лишь одну треть общего количества продуктов реакции, образующихся с выходом 81%. При повышении температуры до комнатной общий выход продуктов алкилирования достигает 90%, причем последний растет за счет увеличения в катализате количества алкилфенолов. При дальнейшем повышении температуры до 53° образуются монозамещенные продукты алкилирования втор.-бутилфенилового эфира. Аналогично протекает и реакция фенола с пентеном-2¹³⁵:



Как и в случае алкилирования фенолов алкенами в присутствии серной кислоты, при алкилировании с фтористым бором предполагается, что реакция идет через стадию образования простого эфира фенола, подвергающегося затем изомеризации в другой промежуточный продукт, имеющий хиноидную структуру¹³⁶. Такая изомеризация в присутствии фтористого бора сопровождается образованием фенола, а также ди- и тризамещенных фенолов и их эфиров¹³⁷, что значительно осложняет разделение продуктов алкилирования:



* О свойствах фтористого бора и его применении в реакции алкилирования см.¹²⁹.

В патентной литературе¹³⁸ указывается, что применение в качестве катализатора $\text{BF}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ дает возможность получать моноалкилфенолы. Применяя большой избыток фенола (2—6 моля на 1 моль алкена) в присутствии этого катализатора удалось получить *p*-трет-бутилфенол с выходом 80%. Аналогичным образом были получены *p*-изопропилфенол, трет-бутил-*m*-крезол и циклогексилфенол.

Другой особенностью борфторфосфорного катализатора является его способность направлять вступающую алкильную группу в *p*-положение, в то время как в большинстве работ с фтористым бором в продуктах алкилирования преобладает *o*-изомер^{133, 139}. Имеется ряд патентов, в которых описано алкилирование фенолов алкенами в присутствии фтористого бора. Рекомендуемая температура для проведения процесса варьируется в широком пределе от 25¹⁴⁰ до 100°^{141–143}, а количество катализатора составляет 0,1—1,5% от веса взятого фенола^{143–145}.

Учитывая способность фтористого бора вызывать полимеризацию алкенов, процесс алкилирования фенолов алкенами иногда ведут таким образом, что сначала алкен полимеризуют, а образовавшимся полимером алкилируют фенол. Такое проведение процесса дает возможность получать алкилфенолы с длинными боковыми цепями; последние находят широкое применение для получения эмульгаторов и детергентов^{146–150}. Однако в тех случаях, когда полимеризация исходного алкена нежелательна, следует применять большой избыток фенола (1:6)¹³⁸.

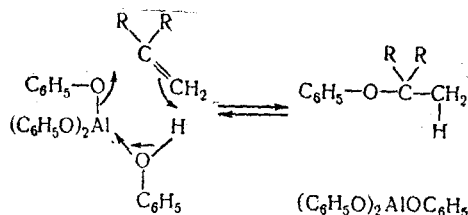
Высоких выходов алкилфенолов удается достигнуть при применении в качестве катализатора эфира фтористого бора. Толчиев и сотрудники^{130, 151} таким путем получали алкилфенолы почти с количественными выходами, причем главным образом *p*-замещенные. Таким образом, молекулярное соединение эфира с фтористым бором вызывает ту же самую ориентацию заместителя, что и молекулярное соединение фтористого бора с фосфорной кислотой¹³⁸. Помимо алкенов с открытой цепью атомов в синтезе алкилфенолов с фтористым бором применялись и циклены. Лефевр и Левас¹⁵² подробно изучили взаимодействие циклогексена с фенолом в присутствии фтористого бора. При проведении реакции при 0° был получен феноксициклогексан с выходом 61% и лишь 14% циклогексилфенола, из них 80% *o*-изомера и 20% *p*-изомера. В других условиях при температуре 19—36° в среде сероуглерода выход циклогексилфенолов достигает 57% (76% *p*-изомера и 24% *o*-изомера)¹⁵³. Наряду с монозамещенными продуктами алкилирования при этом образуются также ди- и тризамещенные¹⁵⁴. Из *o*-крезола в тех же условиях алкилирования были получены 2-метил-4-циклогексил- и 2-метил-6-циклогексилфенолы с выходом 54 и 41% циклогексил-*o*-крезольного эфира¹⁵⁵. Кроме использования в этой реакции циклогексена, описано также применение некоторых терпенов: ментена¹⁵⁶, дипентена¹⁵⁷, терпинолена^{113, 157}, пинена и лимонена¹⁵⁸.

Помимо описанных выше кислых катализаторов, в реакции алкилирования находят применение некоторые соли и окислы металлов. Так, при алкилировании фенола этиленом в присутствии основного фосфата алюминия при 280—400° и давления 40—100 атм Семерано¹⁵⁹ получил этил- и диэтилфенолы. Примерно в тех же условиях Шаад получил *o*-изопропилфенол¹⁶⁰, применив в качестве катализатора однозамещенный фосфат кальция. В литературе есть указание на применение и других солей — молибдатов меди, никеля и кобальта¹⁶¹.

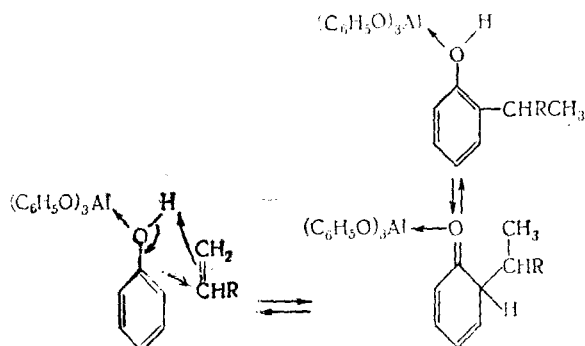
Особый интерес в качестве катализатора для алкилирования фенолов алкенами при получении труднодоступных *o*-замещенных алкилфенолов представляет феноксид алюминия, применение которого описано в ряде работ последних лет. Как известно, в реакциях алкилирования, как правило, преобладает *p*-замещение, поэтому, если *p*-положение не заблокировано, то 2,6-диалкилфенолы не образуются, и синтез их осуществляют обходными путями. Применение этого катализатора в син-

тезе ряда *o*-алкил- и *o*, *o'*-диалкилфенолов алкилированием фенола алкенами описал Колка^{162, 163}. Как и в других случаях, характер конечного продукта зависит от температуры: при относительно низкой температуре образуется эфир фенола, а при более высокой *p*-изомер; таким образом феноксид алюминия может служить для *o*-алкилирования лишь в определенном интервале температур. Колка установил, что реакционная способность алкенов падает в ряду: $R_2C=CH_2 > RCH=CH_2$ или $RCH=CHR > CH_2=CH_2$, что типично для реакций, протекающих с образованием иона карбония. Как известно, алгоколяты алюминия образуют координационные соединения с молекулой спирта, и хотя кислоты типа $HAi(OR)_4$ не выделены, некоторые авторы^{162, 163} не отрицают возможности их существования и предлагают следующий механизм этой реакции:

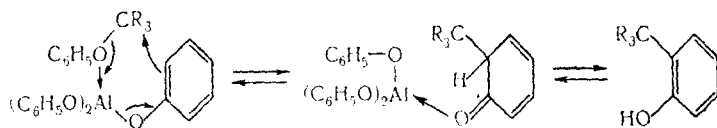
а) Образование эфира:



б) Прямое орто-алкилирование:



в) Орто-алкилирование через эфир:



В найденных для каждого случая оптимальных условиях были получены соответствующие 2-алкил- и 2,6-диалкилпроизводные с высокими выходами: 2,6-ди-втор.бутилфенол (74%), 2-циклогексилфенол (42%), 2-(децил-2)фенол (49%), 2,6-диизопропилфенол (61%), 2-этил-6-втор. бутилфенол (58%).

Аналогичная работа была выполнена Штро¹⁶⁴. В американском патенте¹⁶⁵ описано получение ряда *o,o*-дизамещенных фенолов алкилированием фенола в присутствии описываемого катализатора этиленом, пропиленом, изобутеном и др. На алкилирование фенола, этилфенола и крезол алкенами в присутствии металлов, образующих с фенолом

соли (алюминия, цинка и др.), взято несколько патентов^{166, 167}. Для увеличения скорости растворения алюминия в феноле рекомендуется добавление сулемы¹⁶⁸.

* *
*

Обзор литературных данных в области каталитического алкилирования фенолов непредельными углеводородами показывает, что наиболее широко применяемым катализатором является серная кислота. Достаточно высокие выходы алкилфенолов и доступность серной кислоты обеспечивают ей некоторое преимущество перед другими катализаторами, применяемыми в этой реакции. Если позволяет строение исходного фенола, то при проведении алкилирования в присутствии серной кислоты обычно образуется смесь *o*- и *p*-алкилфенолов, причем повышение температуры ведет к увеличению выхода *p*-изомера. По-видимому, весьма перспективно алкилирование в присутствии ионообменных смол, применение которых дает высокие выходы алкилфенолов и не вызывает расщепления сильно разветвленных алкенов (типа диизобутена), как это происходит при применении серной кислоты и хлористого алюминия. Применение фтористого бора и его некоторых молекулярных соединений весьма интересно в тех случаях, когда процесс алкилирования можно объединить с предварительной полимеризацией исходного алкена для получения алкилфенолов с длинными боковыми цепями — исходных веществ в синтезе детергентов. Однако здесь еще требуется большая работа по изысканию условий получения определенного продукта реакции.

Для синтеза *o*-алкилфенолов, по-видимому, следует использовать феноксид алюминия, применение которого в определенном интервале температур дает возможность получать высокие выходы труднодоступных *o*-алкилфенолов.

II. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ СПИРТАМИ *

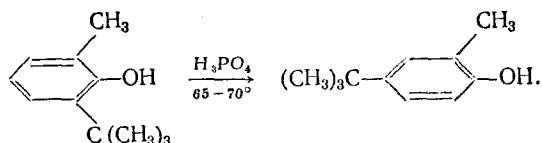
В синтезе алкилфенолов каталитическим алкилированием фенолов спиртами применяется гораздо меньшее количество катализаторов при проведении реакции в жидкой фазе; это главным образом фосфорная кислота, хлориды алюминия и цинка, в меньшей степени серная кислота и фтористый бор. При алкилировании в паровой фазе в качестве катализаторов применяются окись алюминия и природные глины.

Фосфорная кислота имеет преимущество в реакции алкилирования фенолов перед другими катализаторами, так как в ее присутствии при использовании эквимолекулярных количеств реагирующих веществ можно с выходом до 90% получать моноалкилзамещенные фенолы, в то время как при использовании других катализаторов идет образование сложных смесей продуктов различной степени алкилирования.

Цукерваник и Тамбовцева¹⁷³ изучали температурные условия проведения реакции алкилирования фенола различными спиртами в присутствии фосфорной кислоты. При этом они установили, что конденсация идет только при повышенной температуре: для третичных спиртов она лежит в пределах 70—80°, изоспирты вступают в реакцию при 80—100°, а для алкилирования нормальными первичными спиртами требуемая температура достигает 100—130°. При алкилировании фенолов спиртами в этих температурных условиях образуются главным образом *p*-изомеры. Наиболее высокие выходы алкилфенолов получаются

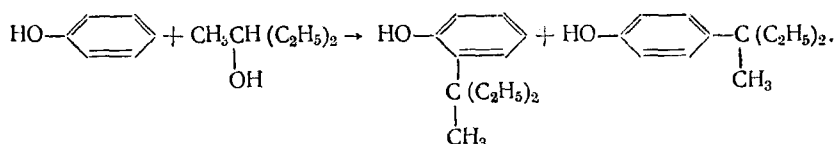
* Помимо спиртов, в качестве алкилирующих агентов могут применяться их простые эфиры или эфиры сульфокислот¹⁶⁸. Предполагается, что простые эфиры под влиянием катализатора претерпевают расщепление с образованием иона карбония, участвующего в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре алкилируемого соединения¹⁶⁹. В качестве алкилирующих агентов применялись этиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты¹⁷⁰, бензиловый эфир бензолсульфокислоты¹⁷¹ и диизопропилсульфат¹⁷².

при алкилировании третичными и вторичными спиртами. Из первичных спиртов, как показал Чичибабин¹⁷⁴, хорошо реагирует лишь бензиловый спирт. В ряде работ¹⁷⁴⁻¹⁷⁷ он утверждал, что вторичные и третичные спирты вступают в реакции конденсации с фенолами при 50—65°, образуя главным образом *o*-алкилфенолы, а *p*-изомеры при такой низкой температуре почти не образуются. Как показал позднее Харт¹⁷⁸, тщательно исследовавший продукты алкилирования *m*-крезола триметилкарбинолом в условиях, приводимых Чичибабиным, третично-бутильная группа вступает в *o*-положение к гидроксигруппе и в *p*-положение к метильной группе. Однако утверждение Чичибабина, что при алкилировании *o*-крезола триметилкарбинолом им был получен 2-метил-6-трет.-бутилфенол, по-видимому, не соответствует действительности, так как полученный им замещенный фенол легко растворялся в 10%-ной щелочи, что не может иметь места для *o,o*-дизамещенных фенолов. 2-Метил-6-трет.-бутилфенол Харт¹⁷⁸ синтезировал другим путем, и он отличался от полученного ранее Чичибабиным; поэтому можно думать, что последний представлял собой *p*-изомер, образовавшийся из соответствующего *o*-изомера в результате изомеризирующего влияния температуры и фосфорной кислоты. Это было подтверждено Хартом¹⁷⁸ в специально поставленном опыте изомеризации 2-метил-6-трет.-бутилфенола:

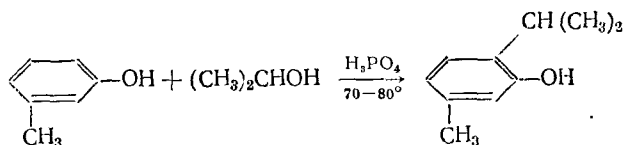


В тех же условиях 4-трет.-бутил-*o*-крезол был получен также Дубининым¹⁷⁹. Таким образом, как и в присутствии некоторых других катализаторов, место вступления радикала в сильной степени зависит от строения исходного фенола и температурных условий.

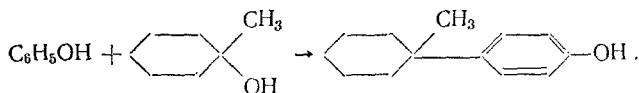
Буу-Хой¹⁸⁰ при алкилировании фенола метилдиэтилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты получил *o*- и *p*-трет.-гексилфенолы:



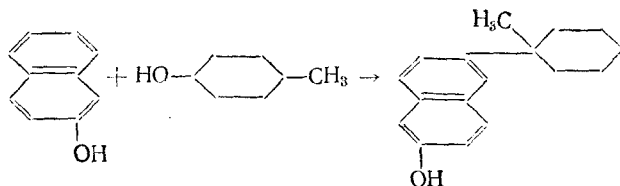
Митсуи¹⁸¹ синтезировал 2-метил-4-изопропилфенол конденсацией *o*-крезола с изопропиловым спиртом. Ряд авторов изучал алкилирование алифатическими спиртами в присутствии фосфорной кислоты и двухатомных фенолов. Так, Тамбовцева¹⁸² получала алкилированием соответствующих фенолов изопропиловым и *n*-бутиловым спиртами соответствующие алкилрезорцины и алкилпирокатехины с выходом до 70%. Оптимальная температура для алкилирования изопропанолом составляла 120—140°, а для реакции с *n*-бутанолом — 150—160°. Буу-Хой¹⁸³ получил 4-трет.-амилрезорцин, 4-трет.-бутилгваякол и 4-трет.-бутилпирокатехин алкилированием изоамиловым и изобутиловым спиртами соответствующих фенолов. Алкилирование *m*-крезола изопропиловым спиртом для получения тимола описано в патентной литературе¹⁸⁴:



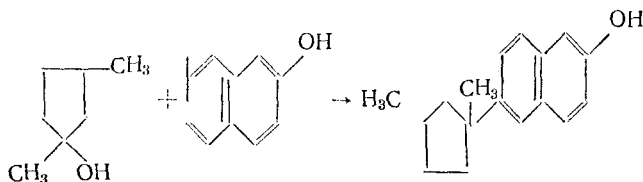
Применение циклических спиртов в этой реакции дает высокие выходы циклогексилфенолов. Так, Абдурасулева получила смесь *p*-циклогексилфенолов с выходом 80% алкилированием фенола циклогексано-¹⁸⁵ Сидорова ¹⁸⁶ выделила 4-(1-метилциклогексил)-фенол из продуктов алкилирования фенола 1-метилциклогексано-1 при 100—120°, причем *o*-изомер в продуктах реакции найден не был:



Интересно отметить, что даже при такой сравнительно высокой температуре реакции, в данном случае автор констатировал еще и образование эфира, который в процессе перегонки переходил в 4-(1-метилциклогексил)-фенол, общий выход которого после этого достигал 79%. Циклогексанол применялся для алкилирования β -нафтола ¹⁸³ в условиях, предложенных Чичибабиным ¹⁷⁷, однако выход образующегося при этом 6-циклогексилнафтола-2 был очень низким. Строение этого изомера авторы доказывают рядом реакций, а образование его объясняют повышенной электронной плотностью в положениях 1 и 6 нафталина ¹⁸⁷. Алкилирование β -нафтола метилциклогексанолами дает хорошие выходы монозамещенного продукта, строение которого одинаково для всех трех изомеров; например, в случае 1-метилциклогексанола-4 реакция протекает следующим образом:



Таким образом, в процессе реакции, по-видимому, происходит изомеризация промежуточно образующихся соответствующих метилциклогексенов. Это явление раньше наблюдал Шраут ³⁶, который при алкилировании фенола изомерными метилциклогексанолами в присутствии серной кислоты получал во всех случаях один продукт, а именно, 4-(1-метилциклогексил)-фенол. Буу-Хой ¹⁸⁸ применил в этой реакции другой циклический спирт — 1,3-диметилциклопентанол-1 и получил 6-(1,3-диметилциклопентил)нафтол-2:

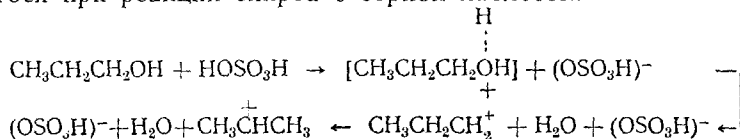


Количество фосфорной кислоты, необходимое для проведения реакции, очень велико. Так, на 1 моль фенола и 1 моль спирта расход фосфорной кислоты в случае получения моноалкилфенолов составляет 400 г ^{174, 176, 177}. Для введения в ядро фенола двух или трех алкильных групп применяется соответственно увеличенное количество спирта при том же количестве фосфорной кислоты ¹⁸⁹. Сидорова ¹⁸⁹ получила алкилированием фенола *n*-бутиловым спиртом при 130—150° дибутилфенол с выходом 70%. Выход тризамещенных при такой температуре невысок, так как, по-видимому, в этих условиях происходит и частичное дезалкилирование.

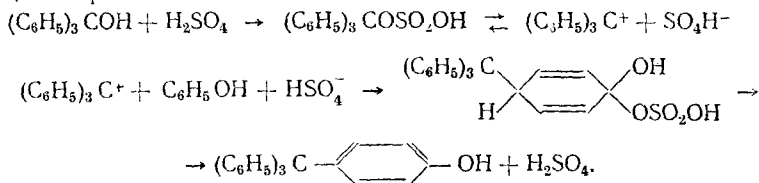
Применение серной кислоты при алкилировании фенолов спиртами освещено лишь в немногих работах, главным образом в патентах. Для

алкилирования применялись алифатические спирты*, циклогексано́л и некоторые ароматические спирты. Алкилирование фенола алифатическими спиртами проводилось как при температуре 10—25°¹⁹¹⁻¹⁹², так и при более высокой от 90 до 160°^{193, 194}. Так, из *m*-крезола, фенола и соответствующих алифатических спиртов были получены тимол¹⁹⁴, *o*-втор.-бутилфенол¹⁹⁵, трет.-бутил- и трет.-амилфенолы^{196, 197}. Весьма интересна работа Мейера и Бернхауера¹⁹⁸, изучавших алкилирование фенолов спиртами в присутствии 70%-ной серной кислоты. Оказалось, что при 70—80° реакция идет с любым алифатическим спиртом, а с бензиловым спиртом — даже при 40°. Авторы предполагают, что реакция проходит через стадию образования соответствующих непредельных углеводородов с последующим превращением их в алкилсульфо́кислоты, которые и алкилируют ароматическое ядро. Этим обстоятельством авторы пытаются объяснить невозможность проведения реакции с метиловым спиртом. При этом остается, однако, неясным механизм алкилирования бензиловым спиртом и необычайная легкость, с которой он вступает в реакции конденсации. Дино и Чафетц¹⁹⁹ проводили алкилирование гидрохинона 1-метил- и 2-метилциклогексанолами при 0—5° в присутствии 75—90%-ной серной кислоты. Ими были выделены двузамещенные гидрохиноны с выходами от 40 до 70%. В некоторых работах указывается, что для повышения выхода следует удалять образующуюся воду. В одном из патентов²⁰⁰ описывается алкилирование фенолов в присутствии серной кислоты изобутиловым и изоамиловым спиртами, которое проводится таким образом, что образующаяся в реакции вода отделяется. Выход алкилфенолов в этом случае превышает 90%. Аналогично проводят алкилирование циклогексано́лом²⁰¹.

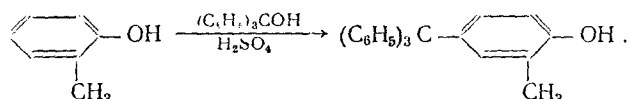
При алкилировании в присутствии серной кислоты всегда наблюдается изомеризация вступающего радикала, позволяющая предположить⁶⁵, что в процессе синтеза идет изомеризация алкилкатиона, образующегося при реакции спирта с серной кислотой:



Из ароматических спиртов для алкилирования фенолов применялся бензиловый спирт^{198, 202, 203} и трифенилкарбино́л²⁰⁴⁻²⁰⁷. Для алкилирования последним пользовались методикой Байера²⁰⁵ и реакцию проводили в присутствии смеси серной и уксусной кислот. При этом выход, например, 4-оксите́трафенилметана, достигал 97%. Авторы²⁰⁴ предполагают, что в этом случае реакция идет через промежуточное образование иона карбония следующим образом:



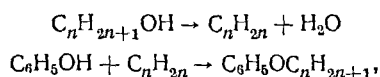
Алкилирование *o*- и *m*-крезолов в аналогичных условиях дает высокие выходы (до 80%) соответствующих замещенных тетрафенилметана, например:



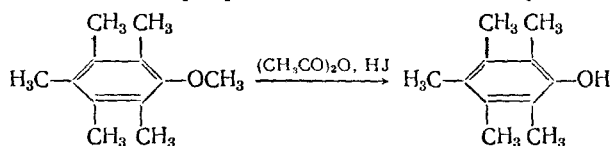
* В японском патенте¹⁹⁰ описано алкилирование фенолов в присутствии серной, фосфорной и других кислот простыми эфирами, например, ди-*n*-бутиловым эфиром.

Весьма интересно применение в описываемой реакции безводного фтористого водорода. Калькотт⁹⁹ описал реакцию алкилирования некоторых фенолов в присутствии этого катализатора при 2—25°. Алкилирование протекает гладко без побочных реакций, причем всегда имеет место алкилирование ядра, а не образование эфира, поскольку последний в применяемых условиях не изменяется. Были получены с выходом 94% триизопропилфенол, моноизопропилгидрохинон (39%), диизопропил-β-нафтол (94%) и др.⁹⁹ Как и в случае алкенов, иногда при алкилировании спиртами применяется хлорная кислота^{208, 209}.

Исследования, касающиеся применения фтористого бора для алкилирования фенолов спиртами, ограничены немногими работами. Так, Сова²¹⁰ показал, что ни метиловый, ни этиловый спирты не реагируют с фенолом в присутствии фтористого бора при нагревании под атмосферным давлением, а вступают во взаимодействие лишь при 170° в запаянной трубке, причем основным продуктом реакции являются алкилфениловые эфиры, тогда как алкилфенолы образуются лишь в небольшом количестве. *n*-Пропиловый и изопропиловый спирты при 115° дают одинаковый продукт реакции — изопропиловый эфир 2,4-диизопропилфенола. Авторы считают, что это является доказательством протекания реакции через стадию образования алкена по следующей схеме:



а не в направлении первоначального образования эфира и его последующей перегруппировки. Метилирование ядра фенола метиловым спиртом в присутствии фтористого бора осуществили Колка и Вогт²¹¹ следующим образом. Сначала метиловый спирт насыщался фтористым бором, при этом получался эфират фтористого бора $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, при кипячении которого с фенолом образуются метиловые эфиры и метилированные эфиры фенолов. Последние затем при действии йодистоводородной кислоты легко превращаются в соответствующие фенолы:

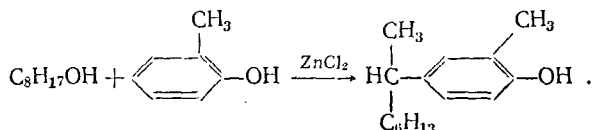


Помимо фтористого бора описано применение в этой реакции фторборной кислоты²¹², которая не дает преимуществ при алкилировании спиртами по сравнению с серной кислотой.

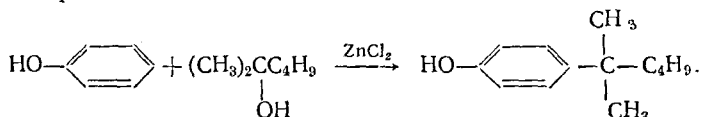
Хлориды металлов с давних пор применялись при алкилировании фенолов спиртами. Либманн^{213, 214} показал, что реакция идет очень легко в результате непродолжительного нагревания исходных веществ при 180° в присутствии хлористого цинка. Как показал позднее Сенковский²¹⁵, полученные Либманном фенолы представляли собой *p*-изомеры. Позднее Аншютц²¹⁶ обнаружил, что в присутствии хлористого цинка происходит изомеризация радикала, так что полученные Либманном фенолы имели строение трет.-алкилфенолов. Методика, предложенная Либманном, позднее использовалась при алкилировании фенола *n*-бутиловым²¹⁷, втор.-бутиловым²¹⁸, трет.-амиловым²¹⁹, додециловым²²⁰ и цетиловым²²¹ спиртами, циклогексанолом²¹⁸, а также при алкилировании крезолов изобутиловым спиртом^{222, 223} и гваякола — различными спиртами²²⁴.

Дегеринг²²⁵ отметил, что обычно алкилирование фенолов в присутствии хлористого цинка идет в *p*-положение, а в случае, если оно замещено, то в *o*-положение без образования *m*-изомеров, как это бывает в случае применения хлористого алюминия. Автор провел алкилирование *o*-крезола октиловым, додециловым, каприловым и другими спиртами.

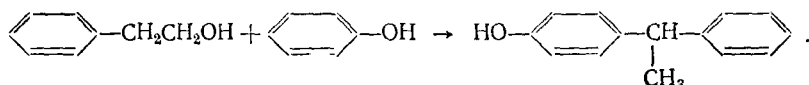
и нашел, что в образующейся смеси изомеров доминирует 4-(2-метил-2-алкил)-фенол, например:



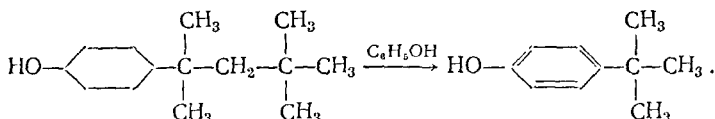
При алкилировании *p*-крезола образуются соответствующие *o*-алкил-*p*-крезолы. При этом выходы алкилфенолов достигали 70%. Образование *p*-изомеров наблюдал и Макгрил⁸⁰ при алкилировании фенола в присутствии хлористого цинка диметилизопропилкарбинолом и диметил-*n*-бутилкарбинолом:



Диизобутиловый спирт (2,2,4-триметилпентанол-4) в аналогичных условиях не образует с фенолом *p*-трет.-октилфенола, и в качестве главного продукта реакции был выделен *p*-трет.-бутилфенол. Автор⁸¹ исследовал поведение в этой реакции первичных, вторичных и третичных ароматических спиртов: фенилкарбинола, фенилметилкарбинола, бензилкарбинола, фенилметилэтилкарбинола и фенилметилизопропилкарбинола. В случае применения бензилкарбинола был выделен не ожидаемый 4-оксидибензил, а *p*-(α -фенилэтил)-фенол:



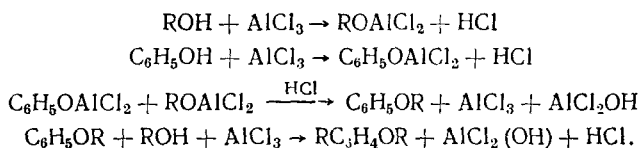
Образование такого фенола указывает на то, что дегидратация спирта предшествует реакции с фенолом. В случае остальных карбинолов конденсация шла нормально с образованием соответствующих *p*-алкилфенолов, выход которых колебался в пределах от 40 до 80%. Циклические спирты (циклогексанол и циклопентанол) при 170—180° при алкилировании ими фенола в присутствии хлористого цинка образуют смесь *o*- и *p*-замещенных фенолов²²⁶. Изомерные метилциклогексанолы в этой реакции образуют метилциклогексилфенолы⁸⁰. Попытка ввести в реакцию с фенолом в подобных условиях 4-трет.-октилциклогексанол-1 не привела к желаемым результатам, так как опять был получен *p*-трет.-бутилфенол:



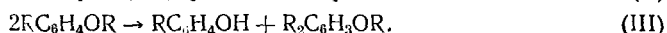
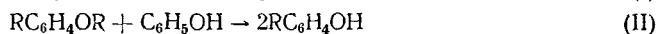
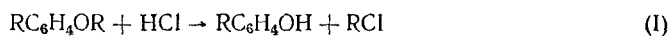
В литературе описано алкилирование фенола первичными спиртами в присутствии хлористого цинка в солянокислом растворе при 100—140°^{227, 228}. Так, например, был получен чистый *p*-трет.-бутилфенол²²⁸. Имеется также указание на применение в этой реакции в качестве катализатора хлористого магния²²⁹; при проведении реакции в запаянной трубке *m*-крезол с пропиловым спиртом при 200—210° давали в присутствии этого катализатора метилпропилфенол. Однако в дальнейшем хлористый магний не нашел применения, по-видимому, из-за более высокой стоимости и трудности его регенерации.

Применение хлористого алюминия в реакции алкилирования ароматических соединений спиртами подробно изучали Хустон, Цукерваник и другие. В ранних работах высказывалось мнение, что первичные спирты не вступают в реакцию конденсации в присутствии хлористого

алюминия, а вторичные конденсируются с трудом. Хустон²³⁰, например, считал, что к конденсации способны лишь спирты, в молекуле которых гидроксил активирован двойной связью или бензольным кольцом. Позднее Цукерваник²³¹ показал, что для осуществления конденсации фенолов с первичными и вторичными спиртами требуются другие соотношения реагентов и более высокая температура. Хустон²³⁰ проводил свои опыты при 25—30° и молярном соотношении фенол — спирт — хлористый алюминий 1 : 1 : 0,5. Цукерваник²³¹, используя другое соотношение 1 : 1 : 2* и более высокую температуру (110—125°), получал с выходами до 70% алкилфенолы в виде смеси *o*- и *p*-изомеров при алкилировании фенола этиловым, пропиловым, *n*-бутиловым, изобутиловым и изоамиловым спиртами. При проведении реакции между фенолом и вторичными спиртами — изопропиловым, втор.-бутиловым и втор.-амиловым — в присутствии хлористого алюминия были получены соответствующие алкилфенолы с выходом до 52%. При этом наряду с алкилфенолами в продуктах реакции находились и алкилфениловые эфиры, количество которых возрастало при недостатке катализатора и понижалось с температурой. Исходя из этого обстоятельства, Цукерваник²³¹ предположил, что сначала образуются алкоголяты первичных и вторичных спиртов, которые вступают затем в дальнейшее взаимодействие:



Для дальнейших превращений простого эфира алкилфенола можно себе представить три варианта:



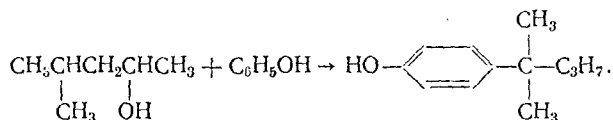
Возможность протекания реакции как по схеме (I)²³³, так и по схемам (II) и (III)^{234, 235} подтверждается указанными работами. В дальнейшем возможность образования смешанных алкоголятов алюминия принималась рядом авторов^{236, 237}, которые полагали, что эти соединения всегда претерпевают дальнейшее разложение:



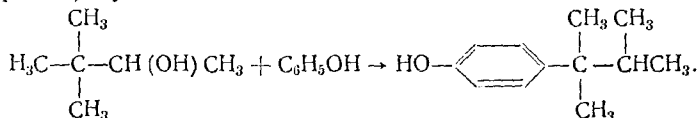
Последнее можно использовать для синтеза галоидных алкилов. Цукерваник²³⁸, однако, считает, что такого рода процесс требует более высокой температуры (140—150°), в то время как алкилирование фенола протекает при 90—100°, а при температуре максимального разложения смешанных алкоголятов выходы алкилированных продуктов не только не повышаются, а понижаются. Поэтому превращение эфиров, по-видимому, проходит через стадию (II) или (III).

Позднее Хустон²³⁹ осуществил конденсацию фенола с более сложными вторичными спиртами. В условиях, описанных выше²³⁰, было проведено алкилирование фенола пентанолом-2 и пентанолом-3, а также гексанолом-2 и гексанолом-3 и др. В зависимости от строения исходного спирта менялся и характер получаемых продуктов. Так, если при алкилировании фенола пентанолом-2 и пентанолом-3 образуются 2-*p*-оксифенилпентан и 3-*p*-оксифенилпентан, то при алкилировании фенола 2-метилпентанолом-4 в качестве основного продукта реакции образуется 2-метил-2-(*p*-оксифенил)-пентан:

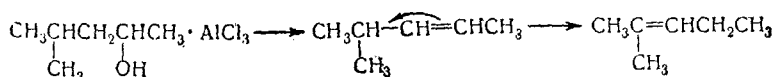
* При употреблении меньших количеств хлористого алюминия выходы не превышали 36%²³².



Реакция протекает с изомеризацией вступающего радикала. При алкилировании фенола 2,2-диметилбутанолом-3 образуется 2,3-диметил-2-(*p*-оксифенил)-бутан:

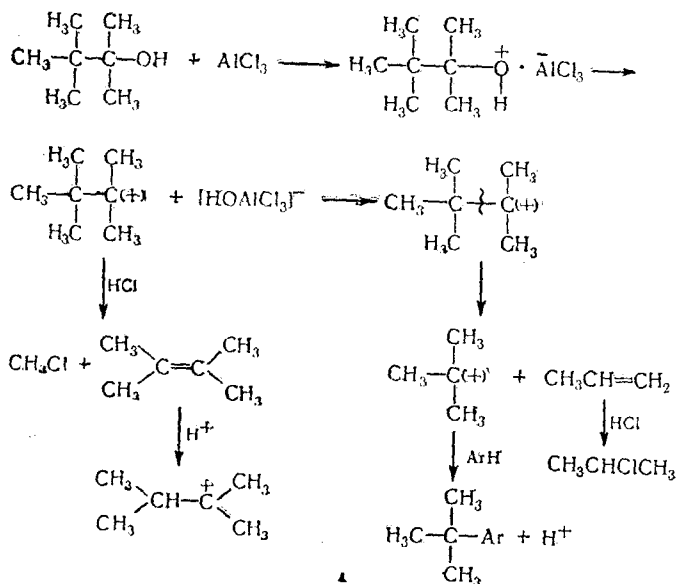


Хустон с сотрудниками²³⁹ предложили механизм алкилирования фенолов вторичными спиртами, отличный от описываемого выше. По их представлениям, хлористый алюминий образует с вторичным спиртом комплекс легко распадающийся, прямо или через алюминат, с образованием алкена, который и конденсируется с фенолом в присутствии хлористого алюминия. Авторы считают, что этим фактом и объясняется образование 2-метил-2-(*p*-оксифенил)-пентана при алкилировании фенола 2-метилпентанолом-4, если предположить, что миграция двойной связи предшествует конденсации:

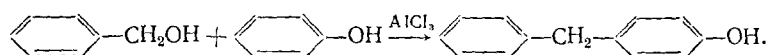


Образование же 2,3-диметил-2-(*p*-оксифенил)-бутана Хустон и сотрудники²³⁹ объясняют возникновением неустойчивого иона карбония $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCH}_3$, который перегруппировывается в более устойчивый ион $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, конденсирующийся затем с фенолом.

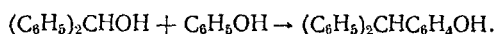
Реакция алкилирования фенола третичными спиртами изучалась и в ряде других работ²⁴⁰⁻²⁴⁷, причем выходы получавшихся алкилфенолов были различны и колебались в пределах от 2 до 80%. Низкие выходы *p*-трет-алкилфенолов и образование побочных продуктов при алкилировании спиртами с разветвленной структурой Хустон^{248, 249} объясняет протеканием во время процесса алкилирования в присутствии хлористого алюминия превращений, которые, например, для случая алкилирования бензола 2,3,3-триметилбутанолом-2 идут по схеме:



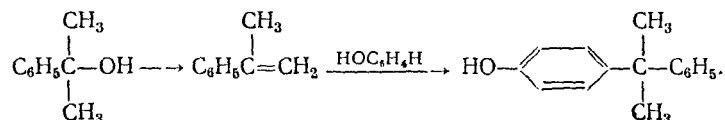
Наличие в продуктах алкилирования указанных выше продуктов позволяет считать, что такие реакции могут идти и при алкилировании фенолов²⁴⁵ указанными спиртами. Алкилирование фенолов ароматическими спиртами протекает легко. Бензиловый спирт реагирует с фенолом в растворе петролейного эфира при 45—60° с образованием до 45% *p*-бензилфенола²⁵⁰:



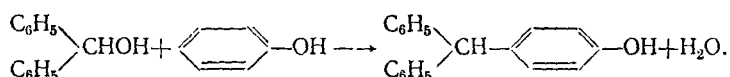
При более низкой температуре (35°) реакция практически не идет. Изомерные крезолы бензилируются даже и при 30—35°, образуя смесь моно- и дизамещенных крезолов^{251–253}. Вторичные спирты этого ряда вступают в конденсацию с фенолом при температурах порядка 25—40°; например, бензгидрол с фенолом дает до 40% *p*-окситрифенилметана:



Особенно легко вступают в эту реакцию спирты, имеющие в своей молекуле один или несколько фенильных радикалов^{254–256}. С увеличением числа фенильных радикалов выход замещенных фенолов растет²⁵⁵. Так, при конденсации фенола с диметилфенил-метилдифенил- и трифенилкарбинолом выходы *p*-замещенных составляли соответственно 72, 80 и 95%²⁵⁵. В первых двух случаях в продуктах реакции был обнаружен алкен — продукт дегидратации исходного карбинола. Вельш²⁵⁵ поэтому предполагает, что реакция алкилирования протекает следующим образом:



Возможность такого механизма реакции в случае применения хлористого цинка подтверждал и Макгрил⁸⁰. В тех же случаях, когда нельзя допустить образования фенилалкена, предполагается, что вода образуется за счет водорода ядра и гидроксила спирта:



Цукерваник и Назарова²⁵⁷ применили в этой реакции хлорное железо. Оказалось, что при этом третичные спирты реагируют с фенолом и крезолами уже при комнатной температуре, образуя моноалкильные производные с выходом 70—95%. Количество хлорного железа составляло 0,5 г-экв. на 1 г-экв. спирта. При алкилировании вторичными спиртами требовался 1 г-экв. хлорного железа на то же количество спирта и было необходимо повышение температуры до 50—60°; выход алкилфенолов при этом достигал 38—75%. Успех проведения реакции с первичными спиртами зависит от структуры исходного спирта. С изо-спиртами реакция идет при более высокой температуре (120°), а спирты нормального строения в присутствии хлорного железа не вступают в конденсацию с ароматическими соединениями²⁵⁸.

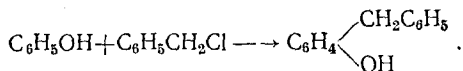
Алкилирование фенолов спиртами при высокой температуре проводится с применением в качестве катализаторов окиси алюминия, природных глин и алюмосиликатов. Ипатьев и сотрудники^{259–261} осуществили алкилирование фенола метиловым спиртом, применив в качестве катализатора окись алюминия при 440° и давлении 220 атм. Применение давления дало возможность получить *o*-крезол, так как в отсутствие

давления в тех же условиях образуется лишь гексаметилбензол²⁶². С этиловым спиртом реакция протекает в тех же условиях, но с меньшим выходом²⁶³. Алкилирование пропиловым спиртом²⁶³ проводилось при 400° и 130 атм; в алкилате был обнаружен *o*-пропилфенол наряду с другими продуктами алкилирования. Куллинан²⁶⁴ показал, что состав последних зависит как от условий проведения реакции, так и от природы применяемого катализатора. Так, если вести реакцию между метиловым спиртом и фенолом при 200°, образуется главным образом анизол; повышение температуры приводит к образованию *o*-, *m*- и *p*-метилфенолов, соотношение которых изменяется при изменении температуры и замене окиси алюминия на алюмосиликат. Самсонова²⁶⁵ изучала взаимодействие фенола и метилового спирта в присутствии природного алюмосиликата — гумбринна и показала, что повышение температуры до 500° дает возможность получать алкилфенолы с выходом до 68%. При алкилировании фенола этиловым спиртом²⁶⁶ оптимальной оказалась температура 350°, при которой с выходом 94% были получены алкилфенолы. Окись алюминия и природные алюмосиликаты применялись в качестве катализаторов алкилирования и в других работах^{267–274}. Александрова²⁷⁵ для алкилирования фенолов спиртами в паровой фазе предложила смешанный катализатор, состоящий из окиси тория и окиси алюминия. При 440° было получено до 60% кислых продуктов, представляющих собой смесь алкилфенолов. Как показал позднее Ханч²⁷⁶, аналогичные результаты дает и чистая окись алюминия. Из других контактов для алкилирования фенолов спиртами в паровой фазе был успешно применен двухкомпонентный катализатор — окись кремния — фосфорная кислота²⁷⁷.

Как видно из обзора работ по каталитическому алкилированию фенолов спиртами, выходы алкилфенолов и строение последних зависят от условий реакции, среди которых определяющими являются строение исходного спирта, температура и природа катализатора; в некоторых случаях существенную роль играют фазовое состояние и фактор давления. Однако, несмотря на возможность получения таким путем алкилфенолов с высокими выходами, достигающими в ряде случаев 90% и выше, алкилирование фенолов спиртами в промышленной практике имеет ограниченные перспективы, поскольку на основании работ многих исследователей видно, что в подавляющем числе случаев механизм алкилирования спиртами проходит через стадию образования соответствующих алкенов. Последние же более доступны и экономически более выгодны, так как они могут быть получены при различных процессах переработки нефти и твердых каустобиолитов (уголь, горючие сланцы, торф, сапропелиты). Тем не менее метод каталитического алкилирования фенолов спиртами имеет ряд преимуществ в лабораторной практике и поэтому заслуживает серьезного внимания.

III. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

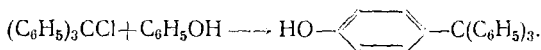
Первые работы по алкилированию фенолов галоидными алкилами относятся ко второй половине прошлого века. Эту реакцию изучал ряд авторов главным образом на примере хлористого бензила. Патерно²⁷⁸, а затем Маццара²⁷⁹ и Ренни²⁸⁰ синтезировали бензилфенол, алкилируя фенол хлористым бензилом в присутствии цинковой пыли:



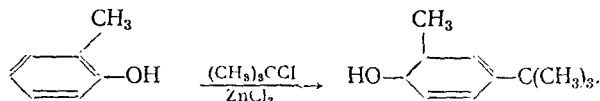
В аналогичную реакцию вводились также крезол²⁸¹ и анизол²⁸². Легко вступает в подобную реакцию и трифенилхлорметан, который реагирует с фенолом в присутствии небольших количеств меди* с обра-

* Байер²⁸³ показал, что эта реакция идет и в отсутствие катализатора.

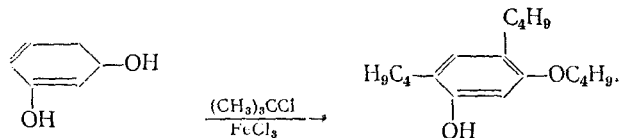
зованием *p*-окситетрафенилметана^{283, 284}



Однако цинк и медь не нашли надлежащего применения в качестве катализаторов реакции алкилирования фенолов галоидными алкилами, которая осуществлялась в дальнейшем главным образом в присутствии хлористых цинка и алюминия. Хлористый цинк был применен Бауром²⁸⁵ для синтеза трет.-бутилкрезолов, например:

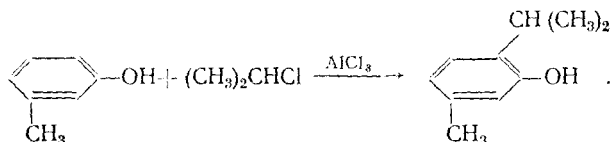


Аналогичным путем были синтезированы *p*-окситетрафенилметан, α -(оксифенил)- β , β -трифенилэтан²⁸⁶ и цетилфенол²⁸⁷. Количество применяемого хлористого цинка, как было показано рядом авторов, может быть невелико (0,1—0,2 *г-моля* и даже менее на 1 *г-моль* галоидида^{288—290}); применявшееся Кучкаревым²⁸⁸ количество хлористого цинка составляло всего лишь 0,015—0,03 *г-моля* на 1 *г-моль* хлорида, причем хлористый цинк получался в процессе реакции из цинка и хлористого водорода, вводимого в реакционный сосуд. В опытах, проведенных при 180—200°, Кучкарев²⁸⁸ получил из *n*-хлористого бутила и фенола до 70% втор.-бутилфенолов. Попытка снизить температуру алкилирования до 100—150° привела к резкому снижению выхода алкилфенолов²⁸⁹. Применение хлористого цинка в качестве катализатора алкилирования фенола и резорцина циклогексилхлоридом дает низкие выходы циклогексилфенолов, не превышающие соответственно 20 и 5% от теории²⁹¹. При алкилировании β -нафтола третичным бутилхлоридом в присутствии хлористого цинка образуется 6-трет.-бутил-2-нафтол^{292, 293}; образование в этой реакции 4-трет.-бутилнафтола-2, описанное Контрактором²⁹⁴, маловероятно, учитывая активные места в молекуле нафталина и ориентирующее влияние гидроксила. В поисках более активного катализатора алкилирования фенолов Гуревич исследовал эту реакцию в присутствии хлоридов железа и алюминия²⁹⁵, вводя в нее третичные галоидные алкилы — трет.-бутил- и трет.-амилхлорид и двухатомные фенолы — резорцин и пирокатехин. Оказалось, что в присутствии хлорного железа всегда образуется и соответствующий эфир алкилфенола, например:

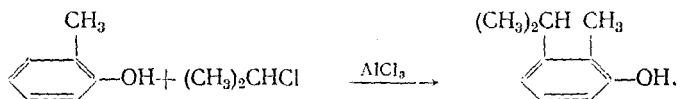


При проведении же реакции в контакте с хлористым алюминием образуется лишь дибутилрезорцин. В то время как хлористый алюминий впоследствии нашел довольно широкое применение в этой реакции, о чем сообщается в ряде патентов, применение хлорного железа ограничено лишь несколькими работами^{296, 297}. Причиной этого обстоятельства является, по-видимому, образование в контакте с хлорным железом смеси продуктов, а также низкие выходы моноалкилированных фенолов²⁹⁸. Температурные условия этой реакции изменяются в широких пределах в зависимости от строения исходных веществ. Реакция алкилирования самого фенола третичными галоидными алкилами обычно протекает при низкой температуре (до 50°)^{299—303}, однако есть указания на проведение этой реакции и в более жестких условиях (до 200°)³⁰¹. Обычно при этом образуются 4-трет.-алкилфенолы, однако

наряду с ними получают небольшие количества 2-трет.- и 2,4-дитрет. алкилфенолов^{301–304}. Описано получение 4-трет.-бутилнафтола-2 алкилированием β-нафтола трет.-бутил-хлоридом в присутствии хлористого алюминия³⁰², но, судя по цитированной выше работе²⁹², и в этом случае, по-видимому, имсет место образование 6-трет.-бутилнафтола-2. При алкилировании фенола трет.-октилхлоридом в присутствии хлористого алюминия, как и при алкилировании другими алкилирующими агентами, имеет место образование *p*-трет.-бутилфенола³⁰⁵. Из вторичных галоидных алкилов в реакцию с *m*-крезолом легко вступает лишь хлористый изопропил при температурах, лежащих в пределах 20–0°, образуя тимол³⁰⁶:



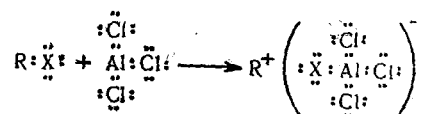
Реакция проводилась в растворе дихлорэтана. *o*-Крезол в аналогичных условиях образует 2-метил-3-изопропилфенол^{307, 308}:



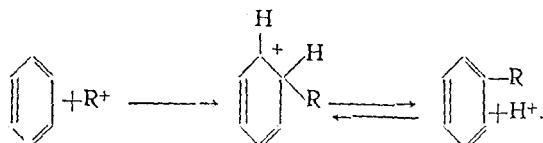
Однако реакция алкилирования другими вторичными и первичными галоидными алкилами протекает труднее. Цукерваник и Тамбовцева³⁰⁹ проводили алкилирование фенола *n*-хлористым бутилом, изобутилхлоридом и изоамилхлоридом путем нагревания смеси исходных веществ до 110° в присутствии эквимолекулярных количеств * хлористого алюминия. Во всех случаях, кроме алкилфенолов, были выделены также соответствующие алкилариловые эфиры. Проведением реакции при более низкой температуре был получен трет.-амилфенол с выходом 55%. Так же легко, как третичные галоидные алкилы, в эту реакцию вступает хлористый бензил³¹¹. Аналогично образуется оксидифенилметан³¹². Было найдено, что α-галоидэтилбензолы вступают в реакцию с фенолами и в отсутствие катализатора с образованием ди- и три-(α-фенилэтил)-фенолов³¹³. Хлористый α-фенилэтил реагирует с фенолом при простом кипячении смеси этих веществ. Харт³¹⁴, используя в этой реакции оптически активный хлористый α-фенилэтил, показал, что продукты алкилирования образуются сразу, а не через феноловые эфиры с последующей перегруппировкой; он установил также, что C-алкилирование в *p*-положение сопровождается инверсией конфигурации, а алкилирование в *o*-положение идет с сохранением конфигурации³¹⁵. Исагуляни и Багрянцева³¹⁶ осуществили синтез *p*-трет.-бутилфенола, применяя для алкилирования трет.-бутилхлорид, образующийся непосредственно в реакционной среде. С этой целью они вводили в реакцию с фенолом изобутен в присутствии хлористого алюминия и небольшого количества хлористого бутила, необходимого для начала реакции. Далее хлористый бутил образуется уже за счет изобутена и выделяющегося хлористого водорода. Выход алкилфенолов при этом достигал 64%. Реакцию можно проводить и в отсутствие хлористого бутила, вводя в реакционную смесь хлористый водород; в этом случае выход алкилфенолов достигал 71%. Количество катализатора, как показали авторы, лишь в малой степени влияет на выход алкилфенолов³¹⁶. Использование небольших количеств галоидных алкилов в качестве «затравки» при реакции ал-

* Количество хлористого алюминия, необходимое для проведения реакции, различно. Так, в одном из патентов указывается, что реакция проводилась в присутствии 3% (весовых) хлористого алюминия³¹⁰.

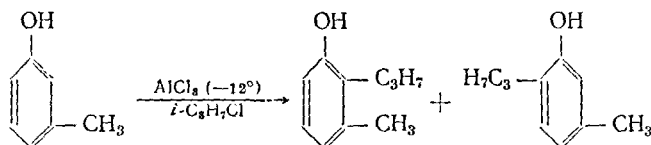
килирования фенолов непредельными углеводородами описано и в других работах³¹⁷⁻³¹⁹. Механизм реакции алкилирования ароматических углеводородов галоидными алкилами изучался многими авторами, и основные положения этого механизма применимы, по-видимому, также для алкилирования фенола. Причину различной реакционной способности галоидных алкилов в этой реакции, проводимой в присутствии хлористого алюминия, ряд авторов^{109, 320} объясняют следующим образом. Предполагается, что алкилгалогенид образует в процессе этой реакции ионный комплекс с хлористым алюминием:



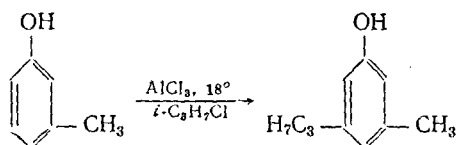
Следствием этого является ослабление связи R—Hal и образование карбониевого иона, а само алкилирование является одним из случаев электрофильного замещения:



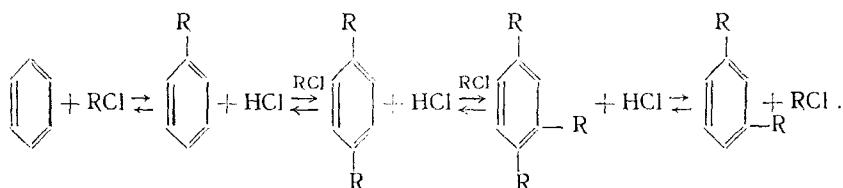
В третичных галоидных алкилах связь C—Hal наиболее слабая, а, следовательно, образование карбониевого иона наиболее вероятно. В последнее время Броун и сотрудники³²¹ высказали предположение, что карбониевая схема недостаточно надежна в качестве единственного механизма алкилирования галоидными алкилами. Авторы считают, что карбониевый механизм применим для случая третичных галоидных алкилов и других легко ионизирующихся галоидпроизводных, а для алкилирования первичными галоидными алкилами авторы предполагают нуклеофильную атаку ароматического соединения неионизированным комплексом, образующимся в результате реакции алкилгалогенида с хлоридом алюминия. Вторичные галоидные алкилы реагируют также по карбониевому механизму, однако при соблюдении определенных условий и использовании среды с низкой диэлектрической постоянной можно осуществить и нуклеофильное замещение. Весьма интересным моментом в реакции алкилирования в присутствии хлористого алюминия является аномальная ориентация гидроксильной и метильной групп, обычно ориентирующихся в *o*- и *p*-положение. Чичибабин специально исследовал вопрос получения изомерных тимолов при реакции алкилирования *m*-крезола хлористым изопропилом в присутствии хлористого алюминия³²². Им было показано, что при проведении реакции при -12° образуются *o*-тимол и 3-метил-6-изопропилфенол:



и очень незначительное количество *m*-тимола. Однако уже при 18° *m*-тимол становится основным продуктом реакции:

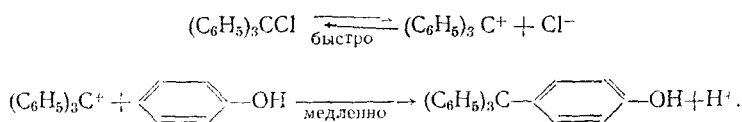


Чичибабиным³²² было показано, что *m*-тимол является наиболее стабильным изомером, так как остальные изомеры переходят в *m*-тимол при нагревании их с хлористым алюминием. Образование *m*-изомера (3-метил-5-бутилфенола) автор констатировал и при алкилировании *m*-крезола трет.-бутилхлоридом³²³. Подобное явление аномального замещения в ядре бензола ряд авторов объясняет обратимостью этой реакции^{321, 324, 325}:



Легкость, с которой радикал замещается на водород, обуславливается его сродством к паре электронов, осуществляющей его связь с бензольным ядром. Поэтому метильная группа удерживается прочнее, чем, например, бутильная группа³²⁶. Броун с сотрудниками³²¹, изучавшие вопрос ориентации при алкилировании бензольного ядра в присутствии хлористого алюминия, высказали предположение, что место вступления алкильного радикала определяется не только распределением электронной плотности в ядре ароматической компоненты, обусловленной замещающими группами, но и характером атакующего агента. Авторы считают, что чем активнее образовавшийся карбониевый ион (т. е. чем меньше относительная легкость его образования), тем менее селективно он действует. Если же карбониевый ион образуется легко, то действие его более селективно, и *m*-изомер получается в незначительном количестве.

Помимо указанных выше катализаторов, в синтезе алкилфенолов могут быть использованы сами галоидоводородные кислоты, а также фтористый бор. Галоидоводородные кислоты в качестве катализаторов применялись лишь в том случае, когда алкилирующим агентом является третичный галоидный алкил, взятый как таковой или возникающий при действии галоидоводородной кислоты на непредельный углеводород. Так, например, имеется ряд патентов на получение *o*- и *p*-(α -фенилалкил)-фенолов алкилированием фенола и пирокатехина 2-арилалкенами-1 в присутствии хлористого или бромистого водорода³²⁷⁻³²⁹. Трет.-бутилфенол был получен с выходом 85% реакцией трет.-бутилхлорида с фенолом в присутствии фтористого водорода³³⁰; выход его при применении хлористого водорода достигал 90%³³¹. Однако Симонсом³³¹ было показано, что реакция фенола с трет.-бутилхлоридом идет при кипячении исходных веществ и в отсутствие катализатора, причем выход *p*-трет.-бутилфенола и в этом случае достигал 67%; трет.-амилфенол был получен аналогичным путем с выходом 72%. Харт³³² считал, что реакции алкилирования фенолов галоидными алкилами в отсутствие катализатора в действительности являются каталитическими, где роль катализатора выполняет галоидоводород, выделяющийся в процессе реакции. Было показано, что в разбавленном растворе *o*-дихлорбензола при 60° имеет место аутокаталитический процесс алкилирования фенола и *o*-крезола трифенилхлорметаном³³². Для описываемого примера предложен следующий механизм:



Первой реакции способствует присутствие ионизирующей среды (например, сам фенол). Действие образующегося хлористого водорода

аналогично действию обычного кислого катализатора. Авторы считают, что в выбранных ими условиях идет прямое алкилирование ядра, минуя стадию образования эфира, поскольку даже в таких мягких условиях имеет место разложение эфира. Поэтому, хотя алкилирование по кислороду и идет быстрее, однако вследствие обратимости реакции в продуктах ее будут накапливаться алкилфенолы. Примерно такой же выход *p*-трет.-бутилфенола (80%) получается при реакции фенола с трет.-хлористым бутилом в присутствии фтористого бора³³³. Весьма интересно наблюдение Харта³³⁴, заключающееся в том, что реакция третичного хлористого бутила с фенолом предотвращается наличием в последнем примеси диоксана. Авторы объясняют этот факт выводом фенола из сферы взаимодействия с галоидным алкилом из-за образования водородных связей с диоксаном. Третичный хлористый бутил вступает в реакцию с 3-трет.-бутилфенолом при 50—60° в отсутствие катализатора, давая 2,5-ди-трет.-бутилфенол с количественным выходом. Спектральные исследования показали полное отсутствие в продуктах реакции *p*-изомера³³⁵.

* *
*

Приведенные литературные данные по реакции алкилирования фенолов галоидными алкилами показывают, что наиболее изученным является алкилирование в присутствии хлористого алюминия. Однако следует учитывать, что изомеризация вступающего в молекулу фенола радикала не всегда имеет место. Весьма удобно алкилирование третичными галоидными алкилами в присутствии галоидоводородных кислот, особенно в том случае, когда галоидный алкил образуется в процессе синтеза, что дает возможность использовать в качестве исходных веществ более доступные алкены.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Chenicek, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 162 (1950).
2. Ам. пат., 2730436 (1956); *C. A.*, **50**, 16098 (1956).
3. Ам. пат., 2769784 (1956); *C. A.*, **50**, 1236 (1956).
4. Ам. пат., 2638412 (1953); *C. A.*, **47**, 6644 (1953).
5. M. C. Jones, A. R. Jones, B. R. Strickland, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2721 (1952).
6. Австр. пат., 154198 (1953); *РЖХим.*, **1955**, 35680.
7. Ам. пат., 2807653 (1957); *C. A.*, **52**, 3684 (1958).
8. J. I. Wasson, W. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 197 (1953).
9. Ам. пат., 2629693 (1953); *C. A.*, **47**, 4599 (1953).
10. Ам. пат., 2666708 (1954); *C. A.*, **48**, 6148 (1954).
11. Ам. пат., 2682474 (1954); *C. A.*, **48**, 11090 (1954).
12. Ам. пат., 2679459 (1954); *C. A.*, **48**, 9674 (1954).
13. J. F. Neumer, Z. R. Dygan, *Food. Technol.*, **7**, 189 (1953); *C. A.*, **47**, 12693 (1953).
14. Ам. пат., 2559932 (1951); *C. A.*, **45**, 9299 (1951).
15. Ам. пат., 2560028 (1951); *C. A.*, **45**, 8801 (1951).
16. L. J. Kitchen, H. E. Albert, E. P. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 675 (1950).
17. Ам. пат., 2445735 (1948); *C. A.*, **42**, 8212 (1948).
18. Ам. пат., 2561915 (1951); *C. A.*, **45**, 10674 (1951).
19. Ам. пат. 2440530 (1948); *C. A.*, **42**, 5218 (1948).
20. Ам. пат., 2155723 (1939); *C. A.*, **33**, 5869 (1939).
21. T. Kennedy, *J. Inst. Petrol.*, **27**, 15 (1941); *C.*, **1941**, II, 2517.
22. Англ. пат., 655991 (1951); *C. A.*, **46**, 7592 (1952).
23. Англ. пат., 688704 (1953); *C. A.*, **48**, 8258 (1954).
24. I. Irimescu, R. Charles, O. Radovici, *Petrol. si gaze*, **5**, 289 (1954); *РЖХим.*, **1955**, 53135.
25. Ам. пат., 2330722 (1944); *C. A.*, **38**, 1635 (1944).
26. Ам. пат., 2734032 (1956); *C. A.*, **50**, 8197 (1956).
27. Англ. пат., 491323 (1938); *C. A.*, **33**, 1135 (1939).
28. Ам. пат., 2104412 (1938); *C. A.*, **32**, 1869 (1938).
29. F. L. Pyma, *Chim. et Ind.*, **45**, 280 (1941); *C. A.*, **38**, 4001 (1944).
30. Ам. пат., 2355974 (1944); *C. A.*, **39**, 140 (1945).
31. R. R. Read, D. B. Mullin, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1763 (1928).
32. W. Koenings, *Ber.*, **23**, 3144 (1890).

33. W. Koenings, P. W. Carl, Ber., **24**, 3889 (1891).
34. W. Koenings, C. Mai, Ber., **25**, 2649 (1892).
35. W. Koenings, Ber., **24**, 179 (1891).
36. W. Schrauth, K. Quasselbarth, Ber., **57**, 854 (1924).
37. R. Anschütz, H. Beckerhoff, Lieb. Ann., **327**, 218 (1903).
38. Ам. пат., 2236811 (1941); С. А., **35**, 4394 (1941).
39. Ам. пат. 2181823 (1939); С. А., **34**, 1994 (1939).
40. G. H. Stillson, D. W. Sawyer, C. K. Hunt, J. Am. Chem. Soc., **67**, 303 (1945).
41. Ам. пат. 2290604 (1943); С. А., **37**, 387 (1943).
42. Ю. Г. Мамедальев, Д. Е. Мишиев, Труды Ин-та Нефти АН Аз. СССР, **1958**, № 5, 138.
43. Англ. пат., 452335 (1935); С., **1937**, I, 4667.
44. Ам. пат., 2051473 (1936); С., **1937**, I, 1549.
45. J. B. Niederl, S. Natelson, J. Am. Chem. Soc., **53**, 272 (1931).
46. S. Natelson, там же, **56**, 1583 (1934).
47. B. G. Somers, C. D. Cook, J. Chem. Educ., **32**, 312 (1955).
48. Ам. пат., 2050188 (1936); С. А., **30**, 6761 (1936).
49. Ам. пат. 2310663 (1943); С. А., **37**, 4076 (1943).
50. Франц. пат., 1035779 (1953); РЖХим., **1955**, 35678 П.
51. Канад. пат., 353688 (1935); С. А., **30**, 2202 (1936).
52. Ам. пат., 2673834 (1954); С. А., **50**, 3500 (1956).
53. Ам. пат. 1922153 (1933); С. А., **27**, 5153 (1933).
54. H. E. Albert, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4985 (1954).
55. C. D. Cook, D. K. Kuhn, P. Fiani, там же, **78**, 2002 (1956).
56. Англ. пат. 584371 (1947); С. А., **41**, 3819 (1947).
57. Ам. пат., 2337123 (1943); С. А., **38**, 3293 (1944).
58. Франц. пат., 947232 (1947); С., **1950**, I, 1910.
59. W. Heinrich, Ind. Eng. Chem., **35**, 264 (1943).
60. O. Gerhardt, Seifensieder — Ztg., **63**, 379 (1936); С., **1936**, II, 1451.
61. D. R. Stevens, Ind. Eng. Chem., **35**, 655 (1943).
62. E. D. Parker, Z. A. Goldblatt, Anal. Chem., **21**, 807 (1949).
63. Е. А. Викторова, Н. И. Шуйкин, Л. А. Кирилленко, Г. С. Коростелева, Вестн. МГУ, **1958**, № 4, 231.
64. Ам. пат., 2107060 (1938); С. А., **32**, 2543 (1938).
65. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, J. Org. Chem., **5**, 253 (1940).
66. L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., **45**, 1447 (1953).
67. J. B. Niederl, там же, **30**, 1269 (1938).
68. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. S. Friedman, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2495 (1938).
69. B. Bann, R. D. Thrower, C. r., 27-e Congr. inter. Chim. ind., Brussel, 1954, 2; С. А., **50**, 15450 (1956).
70. Ам. пат., 2189805 (1940); С. А., **34**, 4078 (1940).
71. J. B. Niederl, S. Natelson, E. McK. Beckman, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2571 (1933).
72. Англ. пат., 630487 (1949); С. А., **44**, 4503 (1950).
73. Ам. пат., 2008032 (1935); С. А., **29**, 5994 (1935).
74. Ам. пат., 2186132 (1940); С. А., **34**, 2966 (1940).
75. Ам. пат., 2714120 (1955); С. А., **50**, 6511 (1956).
76. K. C. Frisch, J. Org. Chem., **15**, 587 (1950).
77. Ам. пат., 2432356 (1947); С. А., **42**, 2621 (1948).
78. J. B. Niederl, C. H. Riley, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2412 (1934).
79. Ng. Ph. Bui-Hoi, H. LeBihan, F. Binon, J. Org. Chem., **17**, 243 (1952).
80. M. E. McGreal, J. B. Niederl, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2625 (1935).
81. W. A. Proell, C. E. Adams, B. H. Shoemaker, Ind. Eng. Chem., **40**, 1129 (1948).
82. Ам. пат., 1469799 (1923); С. А., **17**, 3879 (1923).
83. L. J. Kitchen, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3608 (1948).
84. Ам. пат., 2537337 (1951); С. А., **45**, 2504 (1951).
85. Англ. пат., 640485 (1950); С. А., **45**, 658 (1951).
86. V. Loev, J. T. Massengale, J. Org. Chem., **22**, 988 (1957).
87. Англ. пат., 731270 (1955); РЖХим., **1957**, 28190 П.
88. L. Boisselet, G. Parc, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 856.
89. В. И. Исагулянц, Химич. промыш., **1958**, № 2, 20.
90. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1161 (1938), см. также В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.—Л., 1936, стр. 715.
91. В. И. Исагулянц, Е. Бархатникова, Труды Моск. нефтяного ин-та, **6**, 39, 715 (1945).
92. Ам. пат., 2147256 (1939); С. А., **33**, 3814 (1939).
93. Ам. пат. 2428745 (1947); С. А., **42**, 354 (1948).
94. Ам. пат., 2470902 (1949); С. А., **43**, 6235 (1949).
95. Ам. пат., 2046900 (1936); С. А., **30**, 5592 (1936).
96. Ам. пат., 2099738 (1938); С. А., **32**, 191 (1938).
97. Англ. пат., 560908 (1944); С. А., **40**, 4081 (1946).
98. R. Stoermer, O. Kippe, Ber., **36**, 4012 (1903).

99. W. S. Calcott, J. M. Tinker, W. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1010 (1939).
100. L. Spiegler, J. M. Tinker, там же, **61**, 1002 (1939).
101. Ам. пат., 2247402 (1941); С. А., **35**, 6267 (1941).
102. Ам. пат., 2471453 (1949); С. А., **43**, 6237 (1949).
103. Ам. пат., 2698867 (1955); С. А., **50**, 403 (1956).
104. Англ. пат., 486972 (1938); С. А., **32**, 8632 (1938).
105. Герм. пат., 714008 (1941); С. А., **38**, 1750 (1944).
106. Англ. пат., 484151 (1938); С. А., **32**, 7479 (1938).
107. Англ. пат., 725873 (1955); С. А., **49**, 9690 (1955).
108. Ам. пат., 2655547 (1953); С. А., **49**, 3251 (1955).
109. C. C. Price, Chem. Rev., **29**, 37 (1941).
110. R. A. Smith, C. J. Rodden, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2353 (1937).
111. M. Nortz, Bull. Soc. Chim. France, **1947**, 893.
112. E. Levas, там же, **1948**, 469.
113. Ам. пат., 2537636 (1951); С. А., **45**, 3644 (1951).
114. Ам. пат., 2671117 (1954); С. А., **48**, 10333 (1954).
115. Ам. пат., 2480254 (1949); С. А., **44**, 4032 (1950).
116. Датск. пат., 64991 (1949); С. А., **44**, 5908 (1950).
117. Ам. пат., 2567848 (1951); С. А., **46**, 2577 (1952).
118. Англ. пат., 649305 (1951); С. А., **45**, 8555 (1951).
119. Герм. пат., 831842 (1952); С. А., **50**, 1908 (1956).
120. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, В. П. Литвинов, Вестн. МГУ, **1957**, № 5, 121.
121. Ам. пат., 2726270 (1955); С. А., **50**, 12110 (1956).
122. Ам. пат., 2332255 (1944); С. А., **38**, 1754 (1944).
123. Ам. пат., 2578597 (1951); С. А., **46**, 7120 (1952).
124. Ам. пат., 2684389 (1954); С. А., **49**, 11010 (1955).
125. Ам. пат., 2430190 (1947); С. А., **42**, 1319 (1948).
126. Ам. пат., 2415069 (1947); С. А., **41**, 2752 (1947).
127. Ам. пат., 2514419 (1950); С. А., **44**, 8949 (1950).
128. Ам. пат., 2732408 (1956); С. А., **50**, 12110 (1956).
129. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, С. В. Завгородний, Усп. химии, **21**, 422 (1952).
130. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман, В. Н. Андронов, Л. И. Коршунова, Нефт. хоз., **32**, 65 (1954).
131. С. В. Завгородний, М. М. Гостев, ЖОХ, **24**, 2002 (1954).
132. С. В. Завгородний, Труды Воронежского ун-та, **40**, 129 (1956).
133. T. J. Sova, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3694 (1932).
134. С. В. Завгородний, ЖСХ, **16**, 1495 (1946).
135. С. В. Завгородний, К. Федосеева, ЖОХ, **16**, 2006 (1946).
136. С. В. Завгородний, Усп. химии, **18**, 302 (1949).
137. T. J. Sova, H. D. Hinton, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3402 (1933).
138. Ам. пат., 2544818 (1951); С. А., **45**, 8555 (1951).
139. L. J. Kitchen, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1290 (1948).
140. Итал. пат., 352071 (1937); С. **1938**, I, 2953.
141. Франц. пат., 823486 (1938); С. А., **32**, 5409 (1938).
142. Ам. пат., 2445735 (1948); С. А., **42**, 8212 (1948).
143. Ам. пат., 2739172 (1956); С. А., **50**, 15586 (1956).
144. Ам. пат., 2398253 (1944); С. А., **40**, 3775 (1946).
145. Ам. пат., 2605252 (1952); С. А., **47**, 9044 (1953).
146. Ам. пат., 2378436 (1945); С. А., **39**, 4096 (1945).
147. Ам. пат., 2655544 (1943); С. А., **48**, 4830 (1954).
148. Англ. пат., 591238 (1947); С. А., **42**, 927 (1948).
149. Англ. пат., 592924 (1947); С. А., **42**, 2423 (1948).
150. Англ. пат., 481909 (1936); С. **1938**, II, 952.
151. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман, Т. А. Федорова, ДАН, **120**, 90 (1958).
152. H. Lefebvre, E. Levas, С. г., **221**, 301 (1945).
153. H. Lefebvre, E. Levas, С. г., **220**, 826 (1945).
154. H. Lefebvre, E. Levas, С. г., **220**, 782 (1945).
155. E. Levas, Ann. Chim., (12), **3**, 145 (1948).
156. Ам. пат., 2471454 (1949); С. А., **43**, 6237 (1949).
157. Ам. пат., 2471455 (1949); С. А., **43**, 6237 (1949).
158. Ам. пат., 2343845 (1944); С. А., **38**, 3391 (1944).
159. G. Semerano, C. Beggi, L. Filippi, Atti mem. acad. sci. Padova, **57**, 19 (1942); С. А., **38**, 3629 (1944).
160. Ам. пат., 2371550 (1945); С. А., **39**, 3304 (1945).
161. Ам. пат., 2572019 (1951); С. А., **46**, 3564 (1952).
162. A. J. Kolka, J. Org. Chem., **21**, 712 (1956).
163. A. J. Kolka, J. P. Napolitano, A. H. Filbey, G. G. Eecke, там же **22**, 642 (1957).
164. R. Stroh, R. Seydel, W. Hahn, Angew. Chem., **69**, 699 (1957).
165. Ам. пат., 2831898 (1958); С. А., **52**, 16293 (1958).

166. Пат. ФРГ, 944014 (1956); РЖХим, 1957, 67199 П.
167. Англ. пат., 766204 (1957); С. А., 52, 1257 (1958).
168. Ам. пат., 2291804 (1943); С. А., 37, 656 (1943).
169. W. J. Monacelli, G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., 63, 1722 (1941).
170. Ам. пат., 1897795 (1933); С. А., 27, 2693 (1933).
171. Англ. пат., 319273 (1928); С. А., 24, 2471 (1930).
172. Ам. пат., 2256612 (1942); С. А., 36, 96 (1942).
173. В. Тамбовцева, И. Цукерваник, ЖОХ, 15, 820 (1945).
174. А. Е. Чичибабин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1935, 951.
175. A. Tchitchibabine, Bull. Soc. Chim. France, (5), 21, 497 (1935).
176. Франц. пат., 783538 (1934); С., 1936, I, 909.
177. A. Tchitchibabine, С. г., 198, 1239 (1934).
178. H. Hart, E. A. Haglund, J. Org. Chem., 15, 396 (1950).
179. Б. М. Дубинин, ЖОХ, 18, 2145 (1948).
180. Ng. Ph. Вuu-Hoi, H. le Bihan, F. Binon, P. Maleyran, J. Org. Chem., 18, 4 (1953).
181. S. Mitsui, H. Yoshinaga, M. Sudzuki, J. Chem. Soc., Japan, 64, 1445 (1943); С. А., 41, 3774 (1947).
182. В. Д. Тамбовцева, Труды Среднеазиатск. Гос. ун-та, 33, 69 (1952); С. А., 50, 2469 (1956).
183. Ng. Ph. Вuu-Hoi, H. le Bihan, F. Binon, J. Org. Chem., 16, 185 (1951).
184. Англ. пат., 200151 (1922); С. А., 18, 274 (1924).
185. А. С. Абдурасулева, ЖОХ, 28, 2993 (1958).
186. Н. Г. Сидорова, ЖОХ, 21, 869 (1951).
187. R. Daudel, N. P. Вuu-Hoi, M. M. Martin, Bull. Soc. Chim. France, (5), 15, 1202 (1948).
188. Ng. Ph. Вuu-Hoi, H. le Bihan, F. Binon, N. D. Xuong, J. Org. Chem., 16, 988 (1951).
189. Н. Г. Сидорова, ЖОХ, 22, 962 (1952).
190. Японск. пат., 4776 (1954); РЖХим., 1957, 5756 П.
191. Ам. пат. 2082044 (1937); С. А., 31, 4990 (1937).
192. Ам. пат., 2150920 (1939); С. А., 33, 4601 (1939).
193. А. Г. Белороссова, М. И. Фарберов, Уч. зап. Яросл. технологич. ин-та, 1957, 1932.
194. Ам. пат., 2 468 670 (1949); С. А., 43, 5421 (1949).
195. Англ. пат., 650906 (1951); С. А., 45, 9561 (1951).
196. Англ. пат., 516614 (1939); С. А., 35, 5909 (1941).
197. Ам. пат., 2264371 (1942); С. А., 36, 1615 (1942).
198. H. Meyer, K. Bernhauer, Monatsh., 53/54, 721 (1929); С., 1930, I, 354.
199. W. C. Deno, H. Chafetz, J. Org. Chem., 19, 2019 (1954).
200. Пат. ФРГ, 943707 (1956); РЖХим, 1957, 28184 П.
201. Ам. пат., 2804481 (1957); С. А., 52, 2068 (1958).
202. Франц. пат., 681877 (1929); С. А., 24, 4304 (1929).
203. Ю. С. Залькинд, И. П. Курлина, ЖОХ, 20, 2158 (1950).
204. D. Boyd, D. Hardy, J. Chem. Soc., 1928, 630.
205. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 35, 3018 (1902).
206. P. Schorigin, Ber., 60, 2373 (1927).
207. Th. Zincke, E. Wugk, Lieb. Ann., 363, 288 (1908).
208. C. A. Sears, J. Org. Chem., 13, 120 (1948).
209. Герм. пат., 538376 (1931); С., 1932, I, 2094.
210. F. J. Sowa, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 57, 709 (1935).
211. A. J. Kolka, R. R. Vogt, там же, 61, 1463 (1939).
212. F. Jaračka, Chem. Listy, 52, 146 (1958).
213. A. Liebmann, Ber., 14, 1842 (1881).
214. A. Liebmann, Ber., 15, 150 (1882).
215. M. Senkowski, Ber., 24, 2974 (1891).
216. R. Anschütz, H. Beckerhoff, Ber., 28, 407 (1895).
217. J. Reilly, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 117, 122 (1920).
218. R. R. Read, E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 54, 1195 (1932).
219. B. Fischer, B. Grützner, Ber., 26, 1646 (1893).
220. Англ. пат., 599278 (1948); С. А., 42, 5683 (1948).
221. Ам. пат., 2205951 (1940); С. А., 34, 7489 (1940).
222. J. Effront, Ber., 2324 (1884).
223. A. Baer, Ber., 27, 1614 (1894).
224. И. Цукерваник, В. Сергеева, ЖОХ, 17, 1009 (1947).
225. E. F. Degering, H. J. Gryting, P. A. Tetrault, J. Am. Chem. Soc., 74, 3599 (1952).
226. Герм. пат., 615448 (1935); С. А., 29, 6247 (1935).
227. Ам. пат., 2242325 (1941); С. А., 35, 5646 (1941).
228. Ам. пат., 2391798 (1945); С. А., 40, 1972 (1946).
229. G. Mazzara, Ber., 16, 242, (1883).
230. R. C. Huston, T. J. Hsieh, J. Am. Chem. Soc., 58, 439 (1936).
231. И. П. Цукерваник, З. Н. Назарова, ЖОХ, 7, 623 (1937).

232. H. Shingu, H. Matsushita, *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ.*, **21**, 73 (1950); *C. A.*, **45**, 7044 (1951).
233. C. Hartmann, L. Gattermann, *Ber.*, **25**, 3531 (1892).
234. J. B. Niederl, S. Natelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1928 (1931).
235. R. A. Smith, там же, **55**, 849, 3718 (1933).
236. J. F. Norris, J. N. Ingraham, там же, **60**, 1421 (1938).
237. J. F. Norris, B. M. Sturgis, там же, **61**, 1413 (1939).
238. И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **15**, 635 (1945).
239. R. S. Huston, R. L. Guile, D. L. Bailey, R. J. Curtis, M. T. Esterdahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 899 (1945).
240. И. П. Цукерваник, З. Назарова, *ЖОХ*, **5**, 768 (1935).
241. И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **5**, 117, (1935).
242. W. Lawson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4697.
243. R. C. Huston, G. W. Hedrick, *J. Chem. Soc.*, **59**, 2001 (1937).
244. *Am. пат.*, 2051300 (1936); *C. A.*, **30**, 6761 (1936).
245. R. C. Huston, R. L. Guile, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 69 (1939).
246. R. C. Huston, R. C. Meloy, там же, **64**, 2655 (1942).
247. R. C. Huston, W. R. Langdon, L. J. Snyder, там же, **70**, 1474 (1948).
248. R. C. Huston, W. T. Rarrett, *J. Org. Chem.*, **11**, 657 (1946).
249. R. C. Huston, R. J. Krantz, там же, **13**, 63 (1948).
250. R. C. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2775 (1924).
251. R. C. Huston, H. A. Swartout, G. R. Wardwell, там же, **52**, 4484 (1930).
252. R. C. Huston, A. L. Houk, там же, **54**, 1506 (1932).
253. R. C. Huston, W. C. Lewis, там же, **53**, 2379 (1931).
254. R. C. Huston, W. C. Lewis, W. H. Grotemut, там же, **49**, 1365 (1927).
255. L. H. Welsh, N. L. Drake, там же, **60**, 59, (1938).
256. R. C. Huston, R. I. Jackson, там же, **63**, 541 (1941).
257. З. Н. Назарова, И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **10**, 1151 (1940).
258. З. Н. Назарова, И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **14**, 77 (1944).
259. V. N. Ipatieff, N. Orloff, G. Rasuvaeff, *Bull. Soc. Chim., France*, **37**, 1576 (1925).
260. В. Ипатьев, Н. Орлов, А. Петров, *Ber.*, **60**, 130 (1927).
261. В. Ипатьев, Н. Орлов, А. Петров, *ЖРФХО*, **59**, 141 (1927).
262. E. Briner, W. Huss, H. Paillard, *Helv. Chim. Acta*, **7**, 1046 (1956).
263. В. Ипатьев, Н. Орлов, А. Петров, *ЖРФХО*, **29**, 541 (1927).
264. N. M. Cullinane, S. J. Chard, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 821.
265. И. Н. Самсонова, *ЖОХ*, **27**, 2697 (1957).
266. И. Н. Самсонова, Л. И. Хотынцева, *ЖОХ*, **27**, 3189 (1957).
267. *Am. пат.* 2448942 (1948); *C. A.*, **43**, 687 (1949).
268. *Англ. пат.*, 319205 (1929); *C.*, **1930**, I, 736.
269. *Am. пат.*, 2678951 (1954); *C. A.*, **49**, 4715 (1955).
270. *Am. пат.*, 2140782 (1939); *C. A.*, **33**, 2536 (1939).
271. *Am. пат.*, 2448942 (1948); *C. A.*, **43**, 687 (1949).
272. *Am. пат.*, 2129127 (1938); *C. A.*, **32**, 8632 (1938).
273. J. Miyagawa, K. Sakurajama, K. Sawai, *Research Rept. Nagoya Ind. Sci. Research Inst.*, **8**, 31 (1955); *C. A.*, **50**, 12446 (1956).
274. T. Kuwada, J. Kumanotami, K. Takei, *J. Chem. Soc. Japan*, **57**, 543 (1954); *C. A.*, **50**, 221 (1956).
275. З. П. Александрова, *ЖОХ*, **12**, 522 (1942).
276. C. Hanch, D. N. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4810 (1950).
277. N. Ohta, *J. Chem. Soc. Japan*, **51**, 143 (1948); *C. A.*, **44**, 9226 (1950).
278. E. Paterno, *Ber.*, **5**, 288 (1872).
279. G. Mazzara, *Gazz. Chim. Ital.*, **8**, 508 (1878); *C.*, **1879**, 247.
280. Rennie, *Soc.*, **49**, 406 (1886).
281. E. Paterno, G. Mazzara, *Ber.*, **11**, 1384 (1878).
282. E. Paterno, *J. Prakt. Chem.*, **4**, 458 (1872); *C.*, **1879**, 199.
283. A. Baeyer, *Ber.*, **42**, 2628 (1909).
284. M. Gomberg, O. Kamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2013 (1917).
285. A. Baur, *Ber.*, **27**, 1614 (1894).
286. J. van Alphen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **46**, 287 (1927); *C.*, **1927**, 11, 562.
287. *Am. пат.*, 2134711 (1939); *C. A.*, **33**, 994 (1939).
288. А. Б. Кучкарев, *ЖОХ*, **21**, 685 (1951).
289. А. Б. Кучкарев, И. П. Цукерваник, *ЖОХ*, **20**, 458 (1950).
290. Ng. Ph. Buu-Hoi, P. Demerseman, *J. Org. Chem.*, **20**, 1129 (1955).
291. J. F. Bartlett, C. E. Garland, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2098 (1927).
292. Ng. Ph. Buu-Hoi, H. le Bihan, F. Binon, R. Rayet, *J. Org. Chem.*, **15**, 1060 (1950).
293. *Am. пат.*, 2090938 (1937); *C. A.*, **31**, 7662 (1937).
294. R. B. Contractor, A. T. Peters, F. M. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1993.
295. A. Gurewitsch, *Ber.*, **32**, 2424 (1899).
296. L. Rozycky, *Ber.*, **32**, 2428 (1899).
297. M. Nencki, *Ber.*, **32**, 2414 (1899).
298. *Am. пат.*, 2435087 (1948); *C. A.*, **42**, 3433 (1948).

299. Ам. пат., 2039344 (1936); С. А., 30, 4176 (1936).
300. Н. Hart, J. Chem. Educ., 27, 398 (1950).
301. Ам. пат., 1972599 (1934); С. А., 28, 6532 (1934).
302. Ам. пат., 1788529 (1931); С., 1931, II, 1351.
303. Ам. пат., 1991332 (1935); С. А., 29, 2180 (1935).
304. M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood, J. Org. Chem., 16, 586 (1951).
305. В. И. Исагулянец, В. Н. Тишкова, Химич. переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 464.
306. Ам. пат., 2286953 (1942); С. А., 36, 7242 (1942).
307. Ам. пат., 2064885 (1937); С. А., 31, 900 (1937).
308. M. S. Carpenter, W. M. Easter, J. Org. Chem., 20, 401 (1955).
309. И. П. Цукерваник, В. Д. Тамбовцева, Изв. Ун-та. Ср. Азии, 22, 221 (1938).
310. Ам. пат., 2091483 (1937); С. А., 31, 7445 (1937).
311. E. Klagmann, J. Am. Chem. Soc., 48, 793 (1926).
312. Ам. пат., 2315556 (1943); С. А., 37, 5419 (1943).
313. Ам. пат., 2313782 (1943); С. А., 37, 5166 (1943).
314. Н. Hart, H. Eleuterio, J. Am. Chem. Soc., 76, 516 (1954).
315. Н. Hart, W. L. Spliethoff, H. Eleuterio, там же, 76, 4547 (1954).
316. В. И. Исагулянец, П. П. Багрянцева, Нефт. хоз., 1939, 36.
317. Франц. пат., 697711 (1930); С., 1931, II, 1491.
318. Ам. пат., 2161826 (1939); С. А., 33, 7315 (1939).
319. Ам. пат., 1892990 (1933); С. А., 27, 2319 (1933).
320. E. Wertyporoch, T. Tirla, Lieb. Ann., 500, 287 (1933).
321. H. C. Brown, H. W. Pearsall, L. P. Eddy, W. J. Wallace, M. Grayson, K. Le Roi Nelson, Ind. Eng. Chem., 45, 1462 (1953).
322. A. E. Tchitchibabine, C. Barkowsky, Ann. Chim., 17, 316 (1942).
323. A. E. Tchitchibabine, C. Barkowsky, Ann. Chim., 17, 392 (1942).
324. Ch. C. Price, J. M. Ciskowski, J. Am. Chem. Soc., 60, 2499 (1938).
325. D. Nightingale, L. I. Smith, там же, 61, 101 (1939).
326. D. V. Nightingale, Chem. Rev., 25, 329 (1939).
327. Ам. пат., 2247402 (1941); С. А., 35, 6267 (1941).
328. Ам. пат., 2247403 (1941); С. А., 35, 6267 (1941).
329. Ам. пат., 2247404 (1941); С. А., 35, 6268 (1941).
330. J. H. Simons, S. Archer, H. J. Passino, J. Am. Chem. Soc., 60, 2956 (1938).
331. J. H. Simons, H. Hart, там же, 66, 1309 (1944).
332. Н. Hart, F. A. Cassis, там же, 76, 1634 (1954).
333. Ам. пат., 2460793 (1949); С. А., 43, 3036 (1949).
334. Н. Hart, F. A. Cassis, J. J. Bordeaux, J. Am. Chem. Soc., 76, 1639 (1954).
335. Н. Hart, W. G. Vosburgh, там же, 73, 4983 (1951).

Химический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова