

ГИДРОПЕРЕКИСИ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

С. В. Завгородний

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	345
Жидкофазное автоокисление алкилароматических углеводородов	346
Жидкофазное окисление диалкилбензолов	352
Жидкофазное окисление триалкилбензолов	359
Жидкофазное окисление многоядерных ароматических углеводородов	360
А. Окисление углеводородов с разделенными бензольными ядрами	360
Б. Окисление углеводородов с конденсированными бензольными ядрами	361
Жидкофазное окисление замещенных алкилбензолов	363
Выделение и разделение гидроперекисей	334
Механизм жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов	365
Механизм и кинетика расщепления гидроперекисей	369
Расщепление гидроперекисей на фенолы и жирные кетоны	372
Расщепление гидроперекисей в спирты, альдегиды или кетоны	375
Образование перекисей	376
Инициирование полимеризации гидроперекисями	377

ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением нефтехимического синтеза является окисление углеводородов^{1, 2}. Большинство нефтехимических продуктов можно получить прямым окислением углеводородов нефти или продуктов нефтеперерабатывающей промышленности, а также попутных и природных газов. В настоящее время в промышленности осуществляется каталитическое жидкофазное окисление высших парафиновых углеводородов в алифатические спирты и кислоты³. В последние годы исследователи проявляют исключительный интерес к жидкофазному автоокислению углеводородов кислородом воздуха в гидроперекиси. Интерес к автоокислению объясняется тем, что подобные процессы широко распространены в природе и используются в технике для синтеза продуктов, имеющих большое народно-хозяйственное значение.

Многие гидроперекиси являются вполне стабильными соединениями; они выделены в чистом виде и охарактеризованы. В СССР важные исследования по жидкофазному окислению углеводородов в гидроперекиси проводили Иванов⁴⁻⁹, Сергеев¹⁰⁻¹⁵, Юрженко¹⁶⁻²¹, Ерофеев^{22, 23} с сотрудниками и другие ученые²⁴⁻²⁶. Эти исследования позволили разработать методы получения концентрированных гидроперекисей, качественного и количественного определения их в растворах, выделения в чистом виде и превращения в продукты, ценные для народного хозяйства.

По органическим перекисям и гидроперекисям написан ряд монографий^{4, 27, 28} и обзоров²⁹⁻³¹. Органические перекиси и гидроперекиси вошли в специальные разделы учебников органической химии³². В периодических журналах ежегодно публикуются десятки оригинальных статей, посвященных автоокислению углеводородов. Только за 1958 год в РЖХим помещено больше 60 рефератов статей и патентов. Все это говорит об огромном значении, которое придается сегодня автоокислению углеводородов.

В данном обзоре рассматривается только жидкофазное окисление ароматических углеводородов и их производных молекулярным кислородом, т. е. так называемое автоокисление. В результате такого окисления образуются гидроперекиси. Последние в зависимости от катализатора, температуры, времени и скорости введения кислорода или воздуха могут быть конечными или только промежуточными продуктами окисления.

ЖИДКОФАЗНОЕ АВТООКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Автоокисление алкилароматических углеводородов в гидроперекиси или так называемые «диоксы» (перекисные органические соединения)³³ все больше становится самостоятельной областью, которая находится в стадии широкого и интенсивного развития. Гидроперекиси алкилбензолов уже получили важное промышленное значение как сами по себе, так и в качестве промежуточных продуктов, например в синтезе фенолов, жирных и жирноароматических кетонов и спиртов. Гидроперекиси моно- и диизопропилбензолов используются в качестве гербицидов³⁴, добавок к растворителям при очистке аппаратуры от полимеров при производстве «холодного каучука»³⁵, добавок, улучшающих воспламеняемость моторных топлив³⁶⁻³⁹, окислителей при отбелке тканей; эффективных инициаторов низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом и других непредельных соединений⁴⁰⁻⁴⁸. Особый интерес в качестве инициаторов полимеризации представляют гидроперекиси циклогексилбензола, *p*-изопропилциклогексилбензола, несимметричного дифенилэтана, *p*-трет.-бутилизопропилбензола и 1,3,5-триизопропилбензола. Нам представляется, что в будущем масштабы производства гидроперекисей будут обуславливаться только потребностями в тех продуктах, которые будут производиться на их основе, так как технология их сравнительно проста, а сырьевая база неограничена. Синтез алкилбензолов, необходимых для производства гидроперекисей, как известно, освоен в промышленных масштабах еще в довоенный период на основе каталитического алкилирования бензола и его гомологов олефинами.

Обзор исследований показывает, что при жидкофазном автоокислении алкилароматических углеводородов кислород всегда атакует алкильные углеродные атомы, непосредственно связанные с ароматическим ядром, независимо от величины и строения радикала. Окисление осуществляется кислородом или воздухом в присутствии и в отсутствие катализаторов, под действием ультрафиолетового света, при атмосферном и повышенном давлении, в растворителях и без растворителей. Направление жидкофазного окисления зависит от скоростей образования и распада гидроперекисей, а скорость определяется строением и чистотой углеводородов, характером катализатора, температурой, временем и интенсивностью пропускания кислорода или воздуха.

Как правило, кислород легче внедряется по третичной C—H-связи. Наиболее стойки к окислению первичные связи углерода с водородом. Но, как мы увидим ниже, это правило во многих случаях не соблюдается. Ароматическую связь углерода с водородом пока не удалось окислить в гидроперекись, но, судя по патентным данным, бензол уже окисляют в фенол кислородом или кислородсодержащими газами под давлением⁴⁹⁻⁵⁵. Алкилароматические углеводороды не окисляются в гидроперекиси, если имеют в α -положении четвертичные атомы углерода. Следовательно, автоокислению подвергаются только такие алкилароматические углеводороды, у которых при α -углеродных атомах имеются атомы водорода. Толуол, ксилолы и мезитилен, имеющие только первичные α -углероды, окисляются очень медленно. Несколько легче окис-

ляется этилбензол, трет.-бутилбензол совершенно не окисляется кислородом воздуха в гидроперекись, очень легко окисляются изопропилбензол, втор.-бутилбензол, *p*-цимол, *p*-диизопропилбензол, *p*-дивтор.-бутилбензол и циклогексилбензол, имеющие третичные α -углеродные атомы.

Легкость окисления моноалкилбензолов обычно повышается с увеличением степени разветвленности и удлинения алкильных радикалов, однако здесь необходимо учитывать пространственные затруднения, в силу которых, например, изопропильная группа обычно легче окисляется, чем более разветвленная и удлиненная втор.-бутильная группа.

Введение последующих одинаковых алкильных групп повышает степень окисляемости углеводородов тем больше, чем более симметрично строение полиалкилбензолов. В случае различного строения алкильных групп окисляются прежде всего радикалы с третичными α -углеродными атомами (для диалкилбензолов и симметричных триалкилбензолов). У несимметричных триалкилбензолов атака кислорода направлена прежде всего на α -углеродный

атом наиболее удаленного радикала, например, в 1,2,4-триизопропилбензоле на радикал, стоящий в положении 4. При наличии в бензольном ядре двух и трех радикалов с третичными α -углеродными атомами атака кислорода обычно направлена на α -углеродный атом большего алкильного радикала. Введение метильной группы в *p*-положение к алкильному радикалу с третичным α -углеродным атомом

понижает окисляемость, что видно при сравнении скоростей окисления изопропилбензола и *p*-цимола, втор.-бутилбензола и *p*-втор.-бутилтолуола. Последний по скорости окисления приближается к метилбензолам. При наличии двойной связи по соседству с α -углеродным атомом автоокисление облегчается. Атака кислорода в данном случае направлена по C—H-связи углеродного атома, находящегося в α -положении по отношению к двойной связи.

Некоторые исследователи⁵⁶ связывают различную скорость окисления углеводородов со значением энергии разрыва C—H-связи, что в общем согласуется с экспериментальными данными, как это видно из таблицы.

Глубина автоокисления и максимальная концентрация гидроперекисей алкилароматических углеводородов зависят от устойчивости гидроперекисей, чистоты исходного углеводорода, температуры, времени, типа катализатора и других факторов. Устойчивость гидроперекисей повышается по мере накопления алкильных групп у α -углеродных атомов; наиболее стойки третичные, наименее стойки — первичные гидроперекиси алкилбензолов²⁶. Автоокисление в отсутствие катализаторов при комнатной или сравнительно невысокой температуре (до 65°) практически не идет, или протекает очень медленно; чтобы получить значительное количество продуктов окисления требуется продолжительное воздействие кислорода или воздуха на углеводород. Вследствие этого конечными продуктами процесса обычно являются альдегиды и кислоты при окислении углеводородов с первичными алкильными группами и кетоны — при окислении соединений с вторичными алкильными радикалами. Третичные алкильные группы в условиях жидкофазного окисления молекулярным кислородом, как уже отмечалось, вообще не окисляются!

Катализаторы ускоряют автоокисление, сокращают индукционный период, но многие из них вызывают и распад образовавшихся гидроперекисей и способствуют дальнейшему более глубокому окислению до

Углеводороды	Связь	Энергия, ккал
Бензол	C_6H_5-H	102
Метан	CH_3-H	101
Пропан	$n-C_3H_7-H$	100
Пропан	$i-C_3H_7-H$	94
Бутан	$n-C_4H_9-H$	102
Изобутан	трет.- C_4H_9-H	89
Пропилен	$CH_2=CH-CH_2-H$	77
Толуол	$C_6H_5CH_2-H$	77,5
Этилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)-H$	75
Изопропилбензол	$C_6H_5C(CH_3)_2-H$	74

кетонів и третичных спиртов⁵³. Так, стеараты и ацетаты кобальта обладают способностью инициировать и обрывать реакционные цепи, поэтому в присутствии определенной концентрации этих солей протекает инициирование процесса автоокисления, а с увеличением концентрации скорость окисления снижается или замедляется⁵⁷. Нафтенаты кобальта, хрома, марганца, никеля и других металлов также вызывают часто образование нерадикальных продуктов окисления и способствуют более глубокому окислению⁵⁸.

При автоокислении алкилароматических углеводородов, вначале почти всегда наблюдается индукционный период, продолжительность которого зависит от вида катализатора, природы и чистоты окисляемого углеводорода и других факторов. Затем идет быстрое накопление гидроперекиси и после некоторого замедления скорости окисления, достигается максимальная концентрация гидроперекиси, дальше начинается ее уменьшение вследствие распада гидроперекиси на кетоны и спирты или кислоты (в зависимости от строения углеводорода). При возобновлении окисления после прерывания его на 10—12 часов вначале также наблюдается индукционный период, после которого скорость постепенно выравнивается и процесс протекает нормально⁵⁹.

Из монсалькилбензолов изучено автоокисление толуола, этилбензола, *n*-пропилбензола, *i*-пропилбензола, *n*-бутилбензола, втор.-бутилбензола и *i*-бутилбензола^{10, 14, 60—63}. Все эти углеводороды при окислении воздухом в паровой фазе при 300—500° в присутствии $V_2O_5 + MnO_3$ образуют бензойную кислоту и малеиновый ангидрид⁶⁰. Алкилароматические углеводороды с первичными и вторичными α -углеродными атомами при окислении кислородом в жидкой фазе часто в качестве основных конечных продуктов образуют спирты или кетоны, вследствие легкой расщепляемости гидроперекисей таких углеводородов^{64—66}.

Метилзамещенные ароматические углеводороды очень медленно окисляются молекулярным кислородом в гидроперекиси, и в жестких условиях обычно превращаются в продукты более глубокого окисления. Толуол, например, при продолжительном взаимодействии с кислородом без катализатора^{67—69}, или в присутствии антрахинона⁷⁰, солей меди, висмута, железа, ванадия и серебра⁷¹ окисляется до бензальдегида и бензойной кислоты.

Автоокисление толуола до гидроперекиси осуществлено рядом исследователей^{14, 72—75} и особенно детально изучено Сергеевым и Федоровой¹⁰ в присутствии катализатора — резината марганца и инициатора — перекиси *i*-пропилбензола. Авторами установлено, что после 44 часов пропускания воздуха содержание гидроперекиси в растворе толуола достигает 0,6% и в дальнейшем начинает уменьшаться. Через натровую соль авторам удалось выделить препарат, содержащий 68,8% гидроперекиси бензила.

При окислении этилбензола кислородом воздуха в присутствии окиси меди или железа образуется 75–80% ацетофенона и 20—25% метилфенилкарбинола^{65, 66, 76}. В качестве катализаторов такого окисления применяются также окиси и гидроокиси железа, марганца, кобальта, бензойнокислое железо⁷⁷, хлорное железо, азотнокислая медь^{78, 79} и другие⁸⁰. Этилбензол в отсутствие катализаторов при длительном взаимодействии с кислородом при комнатной температуре^{67, 68}, или при 110°⁸¹ окисляется в ацетофенон. В более мягких условиях Хокку⁷² удалось окислить этилбензол в гидроперекись, выделенную в свободном состоянии через натровую соль. Этилбензол окисляется кислородом в гидроперекись в присутствии эфиров β -кетокислот, или гидроперекиси *i*-пропилбензола и NaOH⁸². Подобным образом *n*-пропилбензол при продолжительном воздействии кислорода превращается в пропиофенон⁸¹.

Очень легко окисляются в гидроперекиси алкилбензолы, содержащие третичные α -углеродные атомы в присутствии окисей и гидроокисей

металлов и их солей с органическими кислотами^{33, 83–85}. Для таких углеводов особенно хорошо изучено окисление *i*-пропилбензола. Среди продуктов органического синтеза можно найти немного соединений, которые привлекли такое внимание исследователей, как *i*-пропилбензол. Прежде всего это объясняется доступностью *i*-пропилбензола и легкостью превращения его гидроперекиси в фенол и ацетон, диметилфенилкарбинол и α -метилстирол или ацетофенон, значение которых хорошо известно^{86–88}.

Впервые в 1926 г. Стэфенс⁸¹ изучил окисление изопропилбензола и показал, что при действии на него кислорода в течение 3–5 недель при 80–104° образуются ацетофенон и муравьиная кислота. Позже был взят ряд патентов на окисление изопропилбензола в ацетофенон и диметилфенилкарбинол^{76, 77, 89, 90}. В качестве катализаторов рекомендуются гидроокись кальция, окись хрома и карбонат кальция, окись и гидроокись железа, марганца, кобальта, меди, серебра и бензойнокислородное железо.

Хокк и Ланг⁹¹ в 1944 г. впервые получили гидроперекись *i*-пропилбензола с выходом 7,5% при окислении *i*-пропилбензола кислородом воздуха под воздействием ультрафиолетового света. Советские ученые Удрис, Сергеев, Немцов и Кружалов^{92, 93} детально изучили окисление *i*-пропилбензола в гидроперекись в присутствии резината марганца. В настоящее время гидроперекись *i*-пропилбензола производят для получения фенола и ацетона во многих странах мира. В СССР первый мощный завод по производству фенола и ацетона через гидроперекись *i*-пропилбензола был пущен в 1946 г.⁸⁶. В Канаде первый завод с годовой производительностью 6 тыс. т фенола, 3,5–4 тыс. т ацетона и 5 тыс. т α -метилстирола^{94, 95} вступил в строй в 1953 г. В США работает несколько предприятий подобного типа с общей мощностью свыше 40 тыс. т фенола и ~25 тыс. т ацетона в год^{96–99}. Аналогичные производства имеются в Англии, в Польше^{100, 101}, во Франции^{102, 103}, Западной Германии, Бельгии, Японии и других странах¹⁰⁴.

Процесс получения фенола и ацетона заключается в алкилировании бензола пропиленом, окислении *i*-пропилбензола кислородом воздуха в гидроперекись и расщеплении последней на фенол и ацетон^{86, 105, 106}. Автоокисление проводится в жидкой гомогенной фазе при 85–130° в присутствии катализаторов и различных добавок или в щелочной эмульсии. В качестве инициаторов окисления рекомендуются нафтенаты, линолеаты и ацетаты марганца, кобальта и свинца^{84, 107, 108}, соли щелочных и щелочноземельных металлов и сильных кислот¹⁰⁹. В ряде патентов предлагается проводить жидкофазное окисление *i*-пропилбензола в присутствии тонко измельченных карбоната или бикарбоната натрия, суспендированных в реакционной смеси^{110, 111}. Гидроперекись изопропилбензола получается по этому способу с выходом 83% от теоретического. При окислении *i*-пропилбензола кислородом воздуха в присутствии бикарбоната натрия при 75° можно получить до 57,6% гидроперекиси в реакционной массе¹¹², а в присутствии порошкообразного карбоната кальция или карбоната бария — с выходом до 94%, считая на *i*-пропилбензол. При проведении реакции в присутствии карбонатов отсутствует индукционный период¹¹³. Постепенное снижение активности карбоната кальция можно предупредить путем периодического добавления соды. Отмечается, что карбонат кальция может применяться до относительно высокой температуры при сохранении большой скорости окисления.

Как показали Колмаков и сотрудники¹¹⁴, автоокисление *i*-пропилбензола в присутствии азодинитрила изомасляной кислоты, NaOH или соды в отличие от осуществляемого в промышленности в присутствии резината марганца, протекает с более высокой скоростью, дает более высокую концентрацию гидроперекиси и менее чувствительно к ингибированию реакции муравьиной кислотой. Для иницирования окисления

помимо отмеченных катализаторов рекомендуются также окиси, гидроокиси и соли металлов переменной валентности (например, марганца или кобальта), гидроокиси и соли щелочных и щелочноземельных металлов муравьиной, стеариновой, шавелевой, бензойной и других органических кислот, а также газообразный аммиак¹¹⁵⁻¹²⁸. Алифатические спирты, ускоряют окисление¹²⁹, эфиры β -кетокислот, например, этиловый эфир ацетоксусной и бензоилуксусной кислот оказались подходящими для этой цели^{63, 130}.

Активными катализаторами автоокисления изопропилбензола являются металлы — медь и серебро¹³¹, которым приписывается роль стабилизаторов гидроперекиси, поэтому для предупреждения разложения гидроперекиси при температуре выше 50° иногда рекомендуют внутреннюю поверхность реактора покрывать медью, серебром, золотом или их сплавами¹³². По данным других патентов, медь вызывает разложение гидроперекиси, а поэтому не рекомендуется применять медные реакторы¹⁰⁹. Можно отметить, что металлические катализаторы для окисления алкилбензолов были предложены еще в 1931 г.⁷⁸.

Заслуживают внимания сообщения ряда патентов о проведении окисления *i*-пропилбензола в водно-щелочной эмульсии^{62, 64, 105, 133, 134, 135-142, 148}. При этом скорость окисления составляет от 3 до 7% гидроперекиси в час. На реакцию влияют рН среды, температура, объемное соотношение фаз и интенсивность перемешивания. Для оптимальных условий среда должна иметь рН от 7 до 11. При иницировании автоокисления *i*-пропилбензола перекисью бария (1%) в зависимости от условий образуются перекись, гидроперекись или другие продукты¹⁴³.

Во многих патентах в качестве инициатора окисления *i*-пропилбензола рекомендуется гидроперекись кумола как таковая^{144, 145} или со щелочными добавками^{82, 146-150} или с солями меди и серебра¹²⁸. Применение в качестве инициаторов окисления гидроперекисей сокращает или вовсе снимает индукционный период, а, следовательно, ускоряет автоокисление и снижает образование побочных продуктов.

При обработке углеводов общей формулы AgCHR_2 озонированным кислородом или воздухом, содержащим озон в присутствии веществ, связывающих кислые продукты, индукционный период сокращается и уменьшается выход побочных продуктов¹⁵¹⁻¹⁵⁵.

Очень важное значение для повышения скорости и глубины окисления придается предварительной очистке *i*-пропилбензола и других подобных углеводородов от примесей, ингибирующих окисление^{72, 141, 156, 157}. Обычно технический *i*-пропилбензол перед окислением обрабатывают концентрированной серной кислотой (перманганатом, гипохлоритом), едким натром, нагревают над металлическим натрием и перегоняют. В некоторых патентах¹⁵⁸ предлагается обрабатывать углеводород перед окислением катализаторами алкилирования. Особенно хорошие результаты достигаются при обработке *i*-пропилбензола серной кислотой и проведении автоокисления в реакторе из стекла «Пирекс». Для этого можно применять также пористый глинозем^{159, 160} или водный раствор уксуснокислой ртути^{161, 162}. Автоокисление изопропилбензола кислородом или газами, содержащими кислород, протекает и в отсутствие катализаторов¹⁶³. Гомологи кумола способны подвергаться жидкофазному окислению под действием ультрафиолетового света или в присутствии перекисей щелочных металлов, формиатов, оксалатов и бензоатов щелочных и щелочноземельных металлов, формальдегида, органических гидроперекисей и соединений, применяемых в качестве катализаторов алкилирования, например, фторсульфоновой кислоты, хлористого алюминия, $\text{BF}_3 - \text{HF}$ ^{74, 164-169}.

В последние годы в оригинальных исследованиях и патентных сообщениях исключительное внимание уделяется жидкофазному окислению втор.-бутилбензола, который подобно *i*-пропилбензолу может быть

получен из доступных углеводов нефти перерабатывающей промышленности и через гидроперекись легко превращается в фенол и метилэтилкетон. Последний представляет большой практический интерес как селективный растворитель.

Втор.-бутилбензол, как и кумол, после индукционного периода окисляется кислородом сравнительно быстро¹⁷⁰, концентрация гидроперекиси α -метил- α -этилбензила достигает максимума, после которого начинает понижаться вследствие распада гидроперекиси. В присутствии гидроперекиси втор.-бутилбензола индукционный период уменьшается, а при больших количествах гидроперекиси исчезает.

Жидкофазное окисление втор.-бутилбензола проводится в присутствии резината марганца⁶², гидроокиси кальция¹²⁵, гидроперекисей¹⁴⁴ и других инициаторов, применяемых для окисления кумола¹⁷¹, рекомендуется прибавление перекиси бария¹⁷²⁻¹⁷⁴. Присутствие BaO_2 повышает выход гидроперекиси втор.-бутилбензола; по мнению исследователей, она не является катализатором, а участвует в подавлении побочных реакций, например в образовании ацетофенона.

Окисление втор.-бутилбензола в гидроперекись под действием ультрафиолетового света впервые было осуществлено Ивановым с сотрудниками¹⁷⁵. Втор.-бутилбензол, как видно из рис.1, без катализаторов и инициаторов окисляется воздухом значительно медленнее, чем *i*-пропилбензол, несмотря на близкое их строение¹⁷⁶. Реакция менее чувствительна к различным добавкам, при 100—110° протекает очень медленно. С повышением температуры скорость окисления возрастает, а величина индукционного периода сокращается. Прибавление 0,25 мг/л резината марганца ускоряет окисление втор.-бутилбензола. С увеличением количества резината марганца повышается скорость окисления, но уменьшается максимально достигаемая концентрация гидроперекиси в реакционной массе (рис. 2). Также с повышением температуры в пределах 110—150° увеличивается скорость окисления, но уменьшается концентрация гидроперекиси в реакционной массе (рис. 3).

Эту реакцию детально изучили Сергеев, Кружалов и Голованенко¹⁷⁷. По данным авторов, оптимальными условиями окисления втор.-бутилбензола до содержания гидроперекиси в реакционной массе 14—15% являются: температура 110—112°, время—8 часов, при количестве резината марганца 5 мг/моль углеводорода. Добавка незначительного количества гидроперекиси значительно ускоряет автоокисление. Побочные продукты окисления — ацетофенон, метилэтилфенилкарбинол и бензойная кислота. Обнаружены также этилацетат и ацетальдегид.

Исследование влияния различных жидких, газообразных и твердых добавок¹⁷⁶ на скорость окисления втор.-бутилбензола показало, что кумол, карбонат бария, сульфат натрия, аммиак, прибавленные к воздуху в количестве 0,1%, сульфат бария в количестве 2% практически не влияют на скорость окисления. Фенол, сульфаты никеля, марганца и меди, сероводород, окислы хрома, никеля, меди замедляют накопление гидроперекиси. Метилэтилфенилкарбинол, хлор и хлористый водород оказывают подавляющее действие. Особенно сильно понижает скорость окисления SO_2 . При содержании в воздухе 0,001% SO_2 окисление почти прекращается.

Сравнительно легко окисляется втор.-бутилбензол в гидроперекись

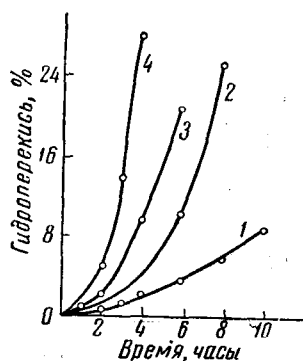


Рис. 1. Окисление втор.-бутилбензола (1, 3) и кумола (2, 4) при 120° (1, 2) и 140° (3, 4) в отсутствие катализаторов и инициаторов

в водно-щелочной эмульсии¹⁷⁸. При окислении втор.-бутилбензола в присутствии стеарата натрия, нафтената кобальта и соды в водном растворе образуются метилэтилфенилкарбинол и ацетофенон¹⁴².

Изучено автоокисление *n*-бутилбензола и *i*-бутилбензола кислородом воздуха в соответствующие гидроперекиси под воздействием ультрафиолетового света⁶⁴ и в присутствии различных инициаторов^{62, 82, 122}.

Циклогексилбензол сравнительно медленно окисляется молекулярным кислородом в гидроперекись, но при соответствующих условиях можно довести концентрацию гидроперекиси в реакционной массе до

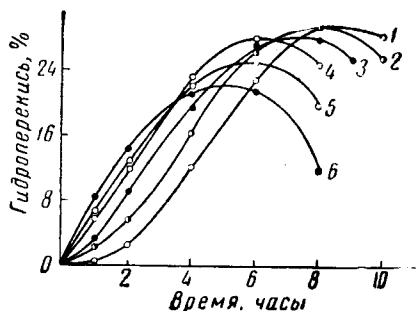


Рис. 2. Окисление втор.-бутилбензола при 140° в присутствии 0,0 (1), 0,25 (2), 9,0 (3), 18 (4), 36 (5) и 62 (6) мг/л резината марганца

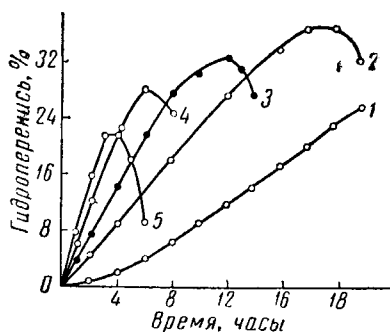


Рис. 3. Окисление втор.-бутилбензола при 110 (1), 120 (2), 130 (3), 140 (4), 150° (5) в присутствии 18 мг/л резината марганца

23%. Инициаторами окисления служат резинат марганца, формиаты, оксалаты или бензоаты щелочных и щелочноземельных металлов, гидроперекиси, эфиры β -кетокислот, формальдегид^{4, 61, 63, 94, 144, 179-183}.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

До самого последнего времени по жидкофазному окислению диалкилбензолов в гидроперекиси имелись немногочисленные и главным образом патентные сообщения^{85, 115, 169, 184, 186, 187}. Диалкилбензолы окисляются, подобно моноалкилбензолам, молекулярным кислородом в присутствии тех же катализаторов. В зависимости от условий, образуются моногидроперекиси или продукты более глубокого окисления. В настоящее время выделены дигидроперекиси *p*-диизопропилбензола, *p*-изопропилвтор.-бутилбензола, *p*-дивтор.-бутилбензола и *p*-дивтор.-амилбензола.

Все изомеры ксилола при длительном окислении кислородом в присутствии катализаторов или без них обычно превращаются в соответствующие альдегиды или моно- и дикарбоновые кислоты^{67-70, 185-187}. Детальный обзор по окислению ксилолов представлен в докладе Толанда и Нимера¹⁸⁸. Моногидроперекись *p*-ксилола была получена Хокком и Лангом⁷² при встряхивании *p*-ксилола с кислородом и облучении светом ртутной лампы. Эту же гидроперекись можно получить при обработке *p*-ксилола кислородом в присутствии перекиси дитрет.-бутила с выходом 82% от теоретического⁷⁴. По данным Лоранда и Эдуардса¹⁸⁹, при окислении *p*-ксилола молекулярным кислородом в присутствии перекиси дитрет.-бутила наряду с гидроперекисью *p*-метилбензила получают следующие побочные продукты: толуиловый альдегид, толуиловая кислота, *p*-метилбензиловый спирт, 4,4'-диметилбензил и его полимергомологи.

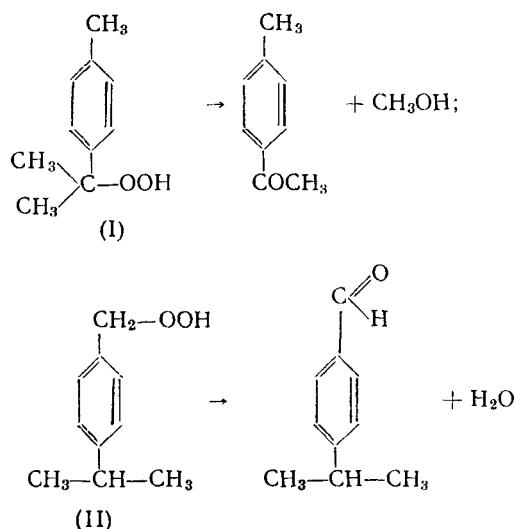
Сергеев с сотрудниками⁶¹ изучил окисление *p*- и *m*-ксилолов воздухом в присутствии резината марганца и гидроперекиси кумола при 110° и показал, что образующиеся при этом моногидроперекиси очень непрочны и легко разлагаются в процессе окисления. Автору удалось

выделить препараты, содержащие 67% гидроперекиси *p*-метилбензила и 72% гидроперекиси *m*-метилбензила. В качестве побочных продуктов были выделены толуиловые альдегиды и толуиловые кислоты.

o-, *m*- и *p*-Диэтилбензолы при окислении в присутствии окислов хрома и кобальта образуют этилацетофеноны с выходом 14—19, 32—42 и 25—30% соответственно^{190, 191}. Отсутствие в продуктах окисления диацетилбензолов послужило основанием предполагать, что ацетильная группа этилацетофенонов оказывает ингибирующее действие и препятствует дальнейшему окислению. Сергеев и Сладков¹² на примере окисления *p*-изопропилацетофенона показали, что ацетильная группа в *p*-положении даже ускоряет окисление изопропильной группы в гидроперекисную. Завгородний⁵⁹ подтвердил это положение на примере окисления *p*-втор.-бутилацетофенона. Позже Сергеев с сотрудниками¹⁹² окислением *p*-диэтилбензола воздухом в присутствии бензоата никеля получили гидроперекись *p*-этил- α -метилбензила и выделили ее из щелочного слоя обработкой CO_2 . В побочных продуктах окисления найден *p*-этилацетофенон.

В литературе значительное место занимают исследования по автоокислению *p*-цимола. На примере жидкофазного окисления этого углеводорода показана несостоятельность правила, что атака молекулярного кислорода всегда идет по третичному α -углеродному атому.

Вследствие того, что окисление *p*-цимола изучалось в различных условиях, одни авторы на основании выделенных продуктов считали, что окисление идет по первичному атому углерода метильной группы^{193, 194}, другие, — что атака кислорода направлена на третичный углеродный атом изопропильной группы^{22, 195}. В действительности, при окислении *p*-цимола кислород атакует как первичный, так и третичный α -углеродный атом с образованием гидроперекиси двух типов (I) и (II)^{61, 67—69, 81, 196}, которые в процессе окисления частично разлагаются на *p*-метилацетофенон и куминовый альдегид по схеме:



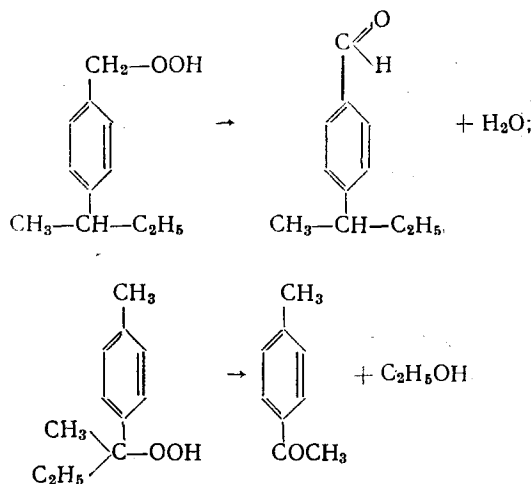
Сериш, Хант и Бернс¹⁹⁷ изучили сравнительную способность метильной и изопропильной групп *p*-цимола к жидкофазному окислению эмульсионным методом Армстронга¹³³ и фотохимическим Гельбергера¹⁹⁴ и нашли, что при окислении *p*-цимола в водной эмульсии при 85° изопропильная группа окисляется в 4 раза легче метильной. При 60° получаются те же продукты, но в этих условиях образовавшиеся вначале гидроперекиси претерпевают менее глубокие превращения. Фотохимическое окисление при 60° протекает с меньшей скоростью, чем эмуль-

сионное и не сопровождается расщеплением первичных продуктов окисления, а поэтому конечными продуктами являются только гидроперекиси 2-*p*-метил- α,α' -диметилбензила и *p*-изопропилбензила. Сравнительная способность к окислению третичного α -углеродного атома изопропильной группы и первичного метильной группы у *p*-цимола такая же, как и при эмульсионном окислении, т. е. равна 3,5:1. Следовательно, способ влияет на скорость, но не на направление окисления.

В качестве инициаторов жидкофазного окисления *p*-цимола рекомендуются гидроперекиси *p*-цимола^{144, 198, 199}, дитрет.-бутила⁷⁴, перекись бензоила^{200, 201}, эфиры β -кето-кислот⁶³, нафтенат магния¹⁵⁵, стеарат натрия, ацетат марганца и NaOH¹⁹⁸, сода²⁰² и другие¹¹⁹. Во всех случаях образуются продукты окисления как изопропильной, так и метильной группы.

Ямамото и Хата²⁰³ при автоокислении *p*-цимола в эмульсии в присутствии перекиси бензоила получили гидроперекиси *p*-цимола с выходом 63%, которая представляет собой смесь 7-, 8- и 9-гидроперекисей. *o*-Цимол окисляется в гидроперекиси молекулярным кислородом в присутствии резината марганца в 2 раза медленнее, чем *p*-цимол²².

p-Втор.-бутилтолуол, подобно *p*-цимолу, окисляется молекулярным кислородом в присутствии резината марганца с образованием гидроперекиси α -метил- α -этил-*p*-метилбензила и гидроперекиси *p*-втор.-бутилбензила^{61, 196}. В продуктах окисления были также обнаружены *p*-втор.-бутилбензальдегид и *p*-метилацетофенон. Образование их протекает при разложении первичной и третичной гидроперекисей по схеме:



В последние годы опубликовано много исследований и патентных сообщений по жидкофазному окислению диизопропилбензолов, особенно *p*-изомера, который в значительных количествах получается в качестве побочного продукта при производстве кумола и может быть использован через моно- и дигидроперекиси для синтеза *p*-изопропилфенола и гидрохинона.

Как показывает обзор исследований, *p*-диизопропилбензол окисляется молекулярным кислородом в моно- и дигидроперекиси очень легко, особенно если он предварительно обработан серной кислотой или пористым, хорошо измельченным глиноземом¹⁶¹. Окисление диизопропилбензолов проводят в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов муравьиной, уксусной, щавелевой, бензойной и стеариновой кислот^{122, 126, 204}, окисей и гидроокисей металлов^{62, 119}, резината марганца как такового или со щелочными добавками^{205–207}, эфиров

β -кетокислот^{63, 109}, перекиси бария¹⁵⁵, газообразного аммиака²⁰⁸, органических перекисей и гидроперекисей^{82, 144, 209–213}. Весьма благоприятно влияют на реакцию повышенное давление или периодическое озонирование пропускаемого кислорода⁷⁸. Обычно образуется смесь моно- и дигидроперекисей.

Наши исследования показали, что^{206, 207} жидкофазное окисление воздухом *p*-диизопропилбензола даже тщательно очищенного от примесей путем обработки серной кислотой в присутствии резината марганца без щелочных добавок, протекает до максимальной концентрации 25% гидроперекиси. Щелочи, например, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ и Na₂CO₃ сами по себе мало эффективны и действуют почти одинаково, но добавленные к резинату марганца в количестве 0,5–1 г на моль углеводорода, они ускоряют процесс окисления и позволяют получать гидроперекись более высокой концентрации. Особенно интенсивно протекает окисление, если *p*-диизопропилбензол вначале окисляют в присутствии щелочи до содержания 2–3% гидроперекиси в реакционной массе, а затем добавляют резинат марганца и пропускание воздуха продолжается. Подготовленный таким образом *p*-диизопропилбензол в присутствии резината марганца можно окислить до содержания в растворе 78% гидроперекиси.

Смесь резината марганца и ацетата кобальта с добавкой гидроокиси кальция инициирует окисление энергичнее, чем резинат марганца и ацетат кобальта, взятые в отдельности с этой же добавкой. Прибавление стеарата натрия к смеси резината марганца, ацетата кобальта и гидроокиси кальция ускоряет окисление и позволяет получать гидроперекись с выходом 71% за 17 часов, тогда как при применении указанных инициаторов без стеарата натрия глубина окисления составляет 33% гидроперекиси за 16 часов. Сравнительно легко окисляется *p*-диизопропилбензол в моно- и дигидроперекиси в присутствии NaOH и гидроперекисей в инертном растворителе, например, трет.-бутилбензоле или галоидбензоле²¹⁴.

Дигидроперекись *p*-диизопропилбензола выпадает в осадок после достижения концентрации ее в растворе выше 40%. Это позволяет высказать предположение, что при автоокислении *p*-диизопропилбензола вначале образуется моногидроперекись, а после того как концентрация ее станет значительной, начинается атака кислорода на вторую изопропильную группу, которая завершается образованием дигидроперекиси. Влияние температуры на скорость окисления *p*-диизопропилбензола представлено на рис. 4. Легко протекает окисление *p*-диизопропилбензола в водно-щелочной эмульсии^{183, 215}. *m*-Диизопропилбензол окисляется кислородом воздуха в присутствии щелочи в смесь моно- и дигидроперекиси^{216, 217}, при разложении которых, наряду с резорцином, получают также *m*-изопропилфенол и *m*-изопропенилфенол.

Эвентова с сотрудниками^{218, 219} подвергла жидкофазному окислению кислородом *o*-, *m*- и *p*-диизопропилбензолы при 175° и установила, что устойчивость указанных углеводородов падает в ряду *o*-, *m*- и *p*-диизопропилбензолов. *o*-Изомер окисляется в 3 раза медленнее, чем *p*-изомер. Среди продуктов окисления найдены фталевые кислоты, фенол, ацетофенон, HCOOH, CH₃COOH, *m*-ацетилбензойная кислота, резорцин, *m*-диацетилбензол. Утверждается, что и в данном случае действие кислорода направлено на трет.- α -углеродный атом с образованием гидроперекисей.

Нами изучено жидкофазное окисление *p*-этилизопропилбензола. В качестве инициатора применялся резинат марганца и добавки: гидроокись кальция, едкий натр, стеарат натрия и ацетат кобальта²⁰⁷. Было показано, что *p*-этилизопропилбензол в изученных условиях окисляется очень медленно (влияние этильной группы в *p*-положении). Образующаяся гидроперекись является нестойкой и начинает разлагаться обыч-

но через 3—6 часов. При кислотном расщеплении в качестве основного продукта получается *p*-изопропилфенол. Отсюда следует, что атака молекулярного кислорода в данном случае направлена прежде всего на вторичный α -углеродный атом, несмотря на наличие в молекуле трет.- α -углеродного атома в изопропильной группе. Влияние резината марганца на скорость окисления с различными добавками представлено на рис. 5.

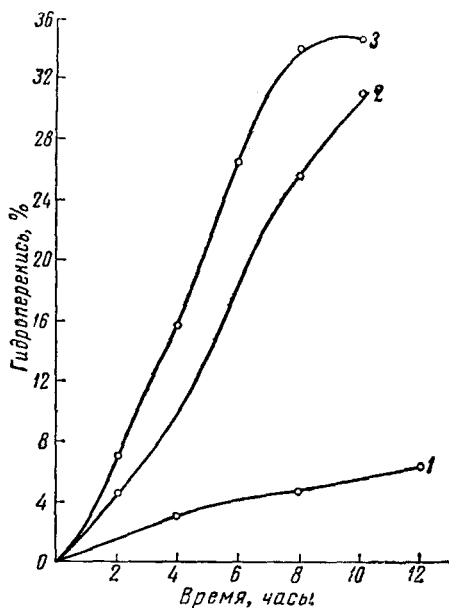


Рис. 4

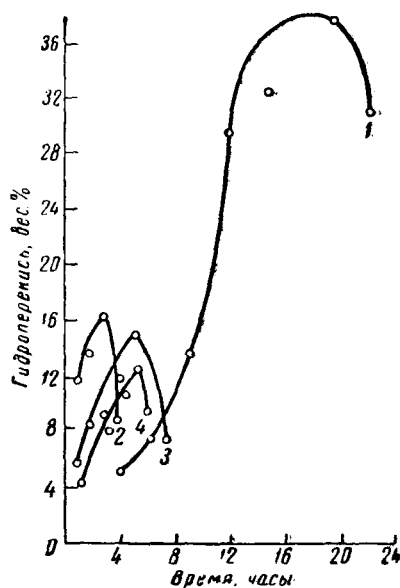


Рис. 5

Рис. 4. Скорость окисления *p*-диизопропилбензола в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция при температуре 85 (1), 110 (2) и 130° (3).

Рис. 5. Скорость окисления *p*-этилпропилбензола при 85°. 1— резинат марганца, ацетат кобальта, гидроокись кальция и едкий натр; 2— резинат марганца, ацетат кобальта, гидроокись кальция и стеарат натрия; 3— резинат марганца, ацетат кобальта и гидроокись кальция; 4— ацетат кобальта и гидроокись кальция

p-Трет.-бутилкумол окисляется кислородом воздуха в соответствующую моногидроперекись. Жидкофазное окисление этого углеводорода детально изучено Сергеевым с сотрудниками²²⁰. Было показано, что на 1 моль хорошо очищенного углеводорода достаточно 2,5 мг резината марганца или 0,02—0,03 г едкого натра, чтобы окисление протекало со скоростью 5—7% гидроперекиси в час. Глубина окисления или процент превращения углеводорода в гидроперекись достигает 30 вес. % и больше. В некоторых опытах концентрация гидроперекиси в реакционной массе составляла 42—45 вес.%. Гидроперекись *p*-трет.-бутилкумола ограниченно растворима в реакционной массе поэтому при стоянии до 50% ее выпадает в кристаллическом виде. В таком виде ее можно выделить промыванием продуктов окисления *n*-пентаном²²¹.

p-Втор.-бутилкумол в присутствии перекисей и гидроперекисей окисляется в жидкой фазе в моно- и ди-гидроперекиси *p*-втор.-бутилкумола. По данным Цуцуми и Одайра²²², атаке кислородом легче подвергается α -углеродный атом изопропильной группы. По нашим данным^{223, 224}, *p*-втор.-бутилкумол при 95, 115 и 120° в присутствии только резината марганца или с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 , BaO_2 и стеарата натрия очень легко окисляется воздухом даже без особой дополнительной очистки. Добавление к резинату марганца гидроокиси кальция позволяет вести

окисление первые 5 часов со скоростью 10% гидроперекиси в час и за 10 часов получить гидроперекись с максимальной концентрацией 71%. Если вместо гидроокиси кальция к резинату марганца прибавить соды, то окисление идет с еще большей скоростью. Максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 6 часов и составляет 71,1%. Таким образом, щелочные добавки не только ускоряют окисление *p*-втор.-бутилкумола, но и повышают его глубину.

При серноокислотном расщеплении гидроперекиси *p*-втор.-бутилкумола образуется ацетон, метилэтилкетон, гидрохинон и смесь *p*-изопропилфенола и *p*-втор.-бутилфенола. Наличие этих продуктов показывает, что при окислении *p*-втор.-бутилкумола образуются гидроперекиси α, α' -диметил-*p*-втор.-бутилбензила, α -метил- α -этилкумила и дигидроперекись.

p-Циклогексизопропилбензол, предварительно очищенный промывкой серной кислотой, сравнительно легко окисляется воздухом в присутствии только резината марганца или со щелочными добавками при 95—120°. Атака кислорода при этом направлена главным образом на третичный атом углерода изопропильного радикала и заканчивается образованием гидроперекиси *p*-изопропилциклогексилбензола. Третичный атом углерода циклогексильного радикала в этих условиях окисляется труднее, поэтому гидроперекись кумилциклогексила образуется с незначительным выходом²²⁵. И в данном случае, автоокисление протекает с образованием максимальной концентрации гидроперекиси, которая при длительном окислении совершенно исчезает из реакционной смеси. Влияние щелочных добавок на автоокисление видно из рис. 6.

p-Циклогексизопропилбензол в присутствии только резината марганца окисляется менее глубоко, чем в присутствии резината марганца и щелочных добавок. Действие соды и гидроокиси кальция приблизительно одинаково.

Своеобразно протекает окисление *p*-циклогексизопропилбензола в присутствии резината марганца, гидроокиси кальция, ацетата кобальта и стеарата натрия. В этом случае максимальное содержание гидроперекиси в растворе составляет 6% и достигается за 6 часов, затем начинает уменьшаться и после 10 часов гидроперекись исчезает из реакционной массы и не обнаруживается на протяжении десятков часов. Продукты реакции: *p*-циклогексилацетофенон и *p*-циклогексилфенол.

Хорошо изучено жидкофазное окисление *p*-дивтор.-бутилбензола, который получается как побочный продукт при производстве втор.-бутилбензола и пока не используется промышленностью. Исследованием окисления *p*-дивтор.-бутилбензола занимались главным образом японские химики Цуцуми, Одайра, Торин^{142, 215}, Ямада и Мацумото^{226, 227}. Авторы показали, что *p*-дивтор.-бутилбензол окисляется кислородом без катализаторов, или в присутствии катализаторов с образованием моно- или дигидроперекисей или продуктов более глубокого окисления. Осо-

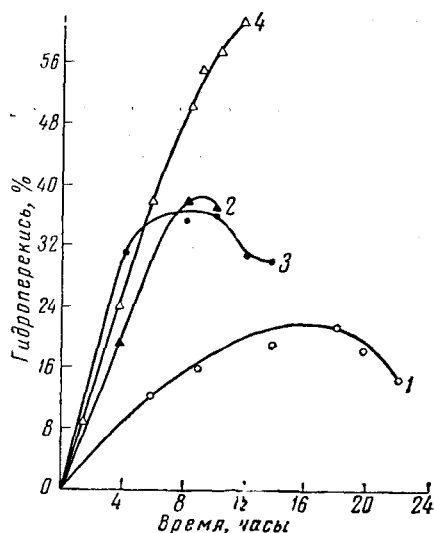


Рис. 6. Влияние щелочных добавок на автоокисление *p*-изопропилциклогексилбензола при 118—120° и скорости пропускания воздуха 30 л/час. 1 — резинат марганца; 2 — резинат марганца и сода; 3 — резинат марганца и гидроокиси кальция; 4 — резинат марганца, сода и перекись бария

бенно легко окисляется одна вторичная бутильная группа. В присутствии воды, соды и стеарата натрия при 80° и давления 30 атм *p*-дивтор.-бутилбензол окисляется с образованием: α, α' -диокси-*p*-дивтор.-бутилбензола, *p*-диацетилбензола и *p*-втор.бутилацетофенона. При 95° в присут-

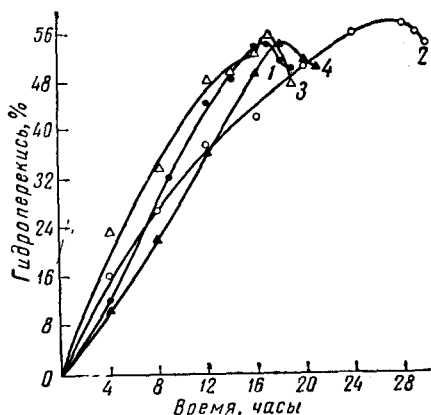


Рис. 7

Рис. 7. Влияние щелочных добавок на автоокисление *p*-дивтор.-бутилбензола при $118-120^\circ$ и скорости пропускания воздуха 30 л/час.

1 — резинат марганца, 2 — резинат марганца и гидроокись кальция, 3 — резинат марганца и сода, 4 — резинат марганца и ацетат кобальта

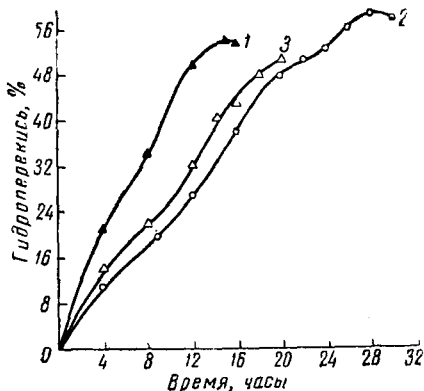


Рис. 8

Рис. 8. Автоокисление *p*-дивтор.-бутилбензола в присутствии резината марганца и соды при $110-120^\circ$ и скорости пропускания воздуха 5 (1), 30 (2) и 60 (3) л/час

ствии тех же катализаторов и перекиси бензоила или гидроперекиси исходного углеводорода образуются моно- и дигидроперекись с максимальной концентрацией 39,5%. Федорова и Сергеев детально изучили жидкофазное окисление *p*-дивтор.-бутилбензола^{61, 228}, ими показано, что

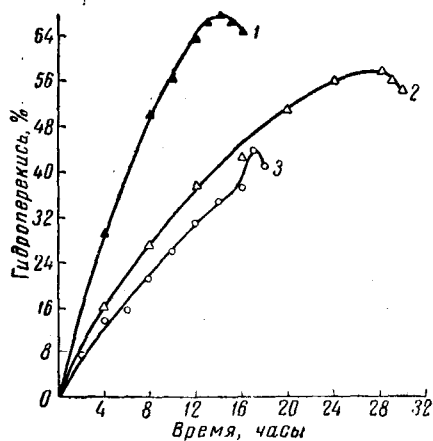
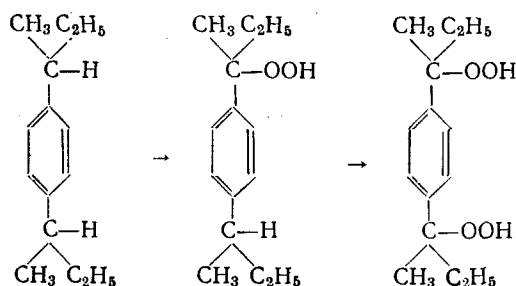


Рис. 9. Автоокисление *p*-дивтор.-бутилбензола синтетического чистого (1), содержащего 3—4% *o*-изомера (2) и выделенного из полибутилбензольных остатков опытного производства (3) в присутствии резината марганца и гидроокиси кальция при $118-120^\circ$

в присутствии резината марганца углеводород окисляется со средней скоростью 3—3,5% гидроперекиси в час, максимальная концентрация гидроперекиси достигает 48,5%. Авторы определили скорость образования моно- и дигидроперекисей *p*-дивтор.-бутилбензола путем периодического определения активного кислорода в реакционной массе и анализа продуктов сернокислотного расщепления. Завгородний⁵⁹ изучил окисление *p*-дивтор.-бутилбензола — побочного продукта опытного производства втор.-бутилбензола и синтетического, очищенного серной кислотой, и неочищенного, содержащего 3—4% *o*-изомера. Окисление проводилось в присутствии резината марганца и различных щелочных добавок при $95-120^\circ$ и скорости пропускания воздуха 25—120 л/ч на 1 моль углеводорода. Были найдены условия, при которых *p*-дивтор.-

бутилбензол можно окислять до концентрации гидроперекиси (условно считая на моногидроперекись) 62,2% или практически нацело превращать в моно- и диацетилбензолы. *p*-Диацетилбензол при одно-

кратном окислении образуется с выходом 57% теоретического. На основании полученных данных автор допускает, что окисление *p*-дивтор-бутилбензола протекает ступенчато. Вначале образуется моногидроперекись, и в продуктах реакции отсутствует дигидроперекись. По достижении определенной концентрации моногидроперекиси атака кислорода направляется на α -углеродный атом второго втор.-бутильного радикала, в результате образуется дигидроперекись. При длительном пропускании воздуха гидроперекиси расщепляются до кетонов. Окисление можно представить схемой:



Влияние щелочных добавок, скорости пропускания воздуха и степени чистоты углеводорода на скорость и характер окисления *p*-дивтор-бутилбензола представлено на рис. 7—9.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТРИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

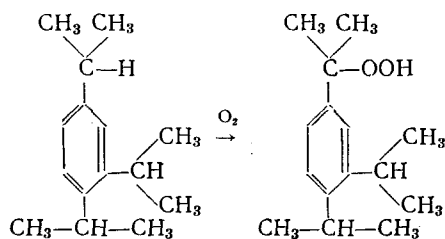
Окисление триалкилбензолов в гидроперекиси почти не изучено. По литературным данным при длительном воздействии кислорода на псевдокумол и мезитилен получают соответствующие диметилбензойные кислоты^{67, 69}. В последнее время Сергееву с сотрудниками⁶¹ удалось окислить мезитилен в присутствии резината марганца в моногидроперекись; максимальная концентрация за 40 часов составила 4,13%. Гидроперекись эта очень нестойкая и легко распадается в процессе окисления, поэтому в продуктах окисления присутствуют также мезитиловый альдегид и мезитиловая кислота.

Из других триалкилбензолов изучено окисление 1,3,5-триизопропилбензола в моно-, ди- и тригидроперекиси^{229–232}. Основная цель исследований, как это было подчеркнуто в докладе Проффа на годичном собрании химического общества ГДР²³³, заключается в окислении углеводорода до тригидроперекиси и расщепление последней в флороглюцин, т. е. осуществить синтез интересного, но малодоступного трехатомного фенола.

Окисление 1,3,5-триизопропилбензола током кислорода в УФ-свете, или при 110° в присутствии небольшого количества концентрированного раствора едкого натра не приводит к желательным результатам вследствие быстрого распада продуктов реакции (в первом случае после поглощения 12% требуемого количества кислорода, а во втором — 17%). С наилучшим 30%-ным выходом гидроперекись 1,3,5-триизопропилбензола была получена при окислении углеводорода в слабо-щелочной эмульсии при 85°. Для устранения индукционного периода рекомендуется применять NaOH, KOH, Ca(OH)₂, гидроперекиси. Для получения моногидроперекиси окисление проводится до 30%-ного превращения; для ди- и тригидроперекисей до 80—90%-ного превращения (в расчете на моногидроперекись).

Нами²³¹ изучено жидкофазное окисление 1,2,4- и 1,3,5-триизопропилбензола. Найдено, что первый окисляется кислородом воздуха в присутствии резината марганца и соды до максимальной концентрации гидроперекиси в растворе 53%. При этом автоокислению подвергается только одна, отдельно стоящая изопропильная группа, а две группы.

расположенные рядом, взаимно блокируют друг друга и практически не окисляются. В результате образуется только моногидроперекись по следующей схеме:



1,3,5-Триизопропилбензол в присутствии резината марганца и соды окисляется кислородом воздуха исключительно быстро. Средняя начальная скорость составляет 20—30% гидроперекиси в час. Как показано Волковым²³⁴, окисление протекает последовательно с образованием смеси моно-, ди- и тригидроперекисей 1,3,5-триизопропилбензола. В качестве побочного продукта получается также перекись триизопропилбензола.

Имеются указания, правда патентного характера²³², что для получения *m*-замещенных фенолов вместо 1,3,5-триизопропилбензола можно окислять в гидроперекиси 1,3,5-триэтилбензол, 1,2-диизопропилтолуол, 1,3,5-тривтор.-бутилбензол, 1,3,5-три-*n*-амилбензол, 1,3,5-трициклопентилбензол и 3,5-дихлоркумол. Полученные гидроперекиси используются для получения соответствующих спиртов и ацетилфенолов, а также в качестве компонентов взрывчатых веществ и инициаторов свободно-радикальной полимеризации.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗДЕЛЕННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

Описано жидкофазное окисление дифенилметана^{91, 142}, ди-*p*-толилметана²³⁵, 1,1-дифенилэтана^{16, 20, 236—240}, 1-фенил-1-*p*-толилэтана, 1-фенил-1-*p*-этилфенилэтана, 1-фенил-1-*p*-изопропилфенилэтана, 1-фенил-1-*p*-третичнобутилфенилэтана, 1,1-ди-*p*-толилэтана, 1,1-дифенилпропана^{21, 241}, 1,1-дифенилбутана, 1,1-дифенилпентана, 1,1-дифенилгексана, трибензилметана, три-(β -фенилэтил)-метана, 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенилбутана, 1,5-дифенилпентана и 1,6-дифенилгексана^{240, 242}. Для окисления рекомендуются те же катализаторы, что и для окисления алкилбензолов. Простейший из этих углеводородов дифенилметан окисляется сравнительно медленно, причем в присутствии воды, соды и стеарата натрия при 90° образуется дифенилкарбинол с выходом до 12%¹⁴².

Лучше всего изучено окисление 1,1-дифенилэтана, что, вероятно, можно объяснить легкостью выделения гидроперекиси этого углеводорода и ее высокими иницирующими свойствами для низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом. При пропускании кислорода через 1,1-дифенилэтан со скоростью 6—8 мл/мин при 65—70° концентрация гидроперекиси достигает 28,5%. Гидроперекись можно выделить в виде кристаллов или не выделяя разложить серной кислотой на фенол и ацетофенон²³⁷.

Эвентова с сотрудниками²³⁹ изучила окисление 1,1-дифенилэтана при 175° и нашла, что скорость окисления при этих условиях составляла 28,9% за 3 часа. При этом были получены продукты более глубокого окисления (гидроперекись разлагается выше 120°), однако автор считает, что и при данных условиях окисление идет через образование гидроперекиси.

Юрженко и Пучин²³⁶ разработали технический метод окисления 1,1-дифенилэтана в гидроперекись в присутствии гидроперекиси дифенилэтана и NaOH. По этому методу за 25—30 часов образуется гидроперекись с концентрацией 32—35%. При стоянии реакционной массы в течение 2—3 суток до 64% гидроперекиси выпадает в осадок и может быть легко отделена. Аналогично протекает окисление 1,1-дифенилпропана через образование гидроперекиси строения $(C_6H_5)_2 \cdot COOH(C_2H_5)$ ²³⁹.

Подобным образом окисляются кислородом в соответствующие гидроперекиси в присутствии NaOH и другие, указанные выше 1-фенил-1-алкилфенилэтаны, хотя и значительно медленнее, чем трет.-алкилбензолы (0,25—0,35% гидроперекиси в час). Гидроперекиси можно легко выделить и очистить хроматографически на Al_2O_3 . На примере жидкофазного окисления 1,1-дифенилбутана, 1,1-дифенилпентана и 1,1-дифенилгексана показано, что способность углеводородов указанного типа к окислению возрастает с увеличением C-атомов в цепи независимо от четного или нечетного числа C-атомов, но углеводороды этого ряда менее устойчивы к окислению, чем углеводороды ряда 1,6-дифенилгексана²⁴⁰.

Трифенилметан окисляется кислородом в гидроперекись, которая может быть получена также из трифенилметилхлорида и перекиси водорода^{243—245}.

Метилциклогексилфенилметан (I), дициклогексилфенилметан (II), дифенилциклогексадиенметан (III) и циклогексиденциклогексилфенилметан (IV) окисляются в гидроперекиси²⁴⁶. Скорость окисления возрастает в ряду (II), (I), (IV) и (III). На основании исследования продуктов восстановления и кислотного расщепления гидроперекисей установлено, что окисление идет не только по центральному метановому углероду, связанному с циклогексильными и фенильными радикалами, но также и по первому и второму C-атомам циклогексильного радикала; поэтому образуются смеси гидроперекисей с концентрацией в растворе от 7 и выше %.

При жидкофазном окислении трибензилметана и три-β(-фенилэтил)-метана при 175°, несмотря на наличие в алифатической цепочке третичного атома углерода, атака кислорода направлена на α-углеродные атомы, непосредственно связанные с бензольным ядром^{247, 248}. В результате образуются α, α'-дигидроперекиси, которые расщепляются на бензойную, уксусную и муравьиную кислоты. Эта же закономерность наблюдается и при жидкофазном окислении 1,2-дифенилэтана, 1,3-дифенилпропана, 1,4-дифенилбутана, 1,5-дифенилпентана и 1,6-дифенилгексана. В приведенном ряду дифенилпарафинов склонность к окислению возрастает с увеличением молекулярного веса. Углеводороды с нечетным числом C-атомов в алифатической цепочке более устойчивы к окислению, чем углеводороды с четным числом C-атомов.

Кузнецов и Иванов²⁴² сконструировали поточно-циркуляционную установку для исследования кинетики окисления углеводородов молекулярным кислородом и установили оптимальные условия для окисления дифенил- и дициклогексилпарафинов и показали, что скорость реакции окисления уменьшается при увеличении скорости циркуляции кислорода выше 24—25 мл/мин и температуры выше 140—160°.

В. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

В настоящее время изучено окисление в гидроперекиси некоторых алкилнафталинов, алкилгидронафталинов, алкилдифенилов и других ароматических углеводородов с конденсированными бензольными ядрами. β-Метилнафталин в присутствии органических перекисей в частности дитрет.-бутилперекиси, окисляется в гидроперекись, которая при кислот-

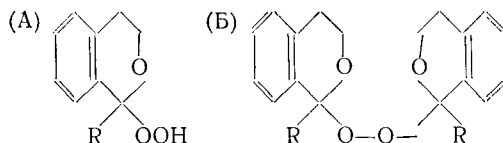
ном расщеплении превращается в β -нафтол и формальдегид⁷⁴. β -Изопропилнафталин при жидкофазном окислении кислородом или газами, содержащими кислород, в присутствии гидроперекисей, карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, линолеата кобальта или перекисей образует гидроперекись с перекисной группой при α -углеродном атоме изопропильной группы^{84, 249–251}. В смеси α - и β -изопропилнафталинов β -изомер окисляется значительно легче, чем α -изомер²⁵². 1,4-Дигидронафталин^{37, 253} и 1-метил-1,2-дигидронафталин²⁵⁴ окисляются в жидкой фазе в соответствующие гидроперекиси. Тетралин легко окисляется в гидроперекись^{4, 255–257}. Чижевская и Идельчик²⁵⁸ предложили ускоренный метод получения гидроперекиси тетралина окислением его в присутствии 0,01% стеарата марганца или стеарата кобальта. Окисление тетралина протекает хорошо при 60–80° и нормальном или повышенном давлении с одновременным освещением реакционной смеси источником, дающим излучение в красной и желтой областях видимого спектра в присутствии хлорофилла, обладающего сенсibiliзирующим действием²⁵⁹. При окислении технического тетралина, содержащего 0,1% стеарата магния кислородом воздуха при 70–75° в термостатированных трубках из латуни, меди, монель-металла, нержавеющей стали и железа за 50 часов 1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-гидроперекись получается с выходом соответственно 37,5; 36,0; 35,2; 29,4; 21,1%. В посеребренной термостатированной трубке выход гидроперекиси составляет 35,6%²⁶⁰. 1-Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин^{255, 261, 262}, 1-этилтетралин, 1,4-диметилтетралин и 1,4-диэтилтетралин²⁶³ в присутствии различных катализаторов, например соды, легко окисляются в гидроперекиси. Декалин окисляется в жидкой фазе в 9-гидроперекись^{264, 265}. Смесь *цис*- и *транс*-декагидронафталинов (90% *цис*-изомера) при окислении кислородом воздуха в присутствии олеатов кобальта, марганца и цинка дает продукты, содержащие 80% твердой гидроперекиси²⁶⁶.

Алкилдифенилы в присутствии перекисей и гидроперекисей сравнительно легко окисляются молекулярным кислородом в гидроперекиси. При окислении, например, 4-изопропилдифенила в присутствии дитрет-бутилперекиси и NaHCO_3 при 148–153° за час содержание гидроперекиси *i*-пропилдифенила составляет 32,8%, а после 2 часов доходит до 34,6%. Аналогично была получена гидроперекись 3-изопропилдифенила. В присутствии серной кислоты первая расщепляется в 4-фенилфенол, а последняя в 3-фенилфенол²⁶⁷. Смесь *m*- и *p*-изопропилдифенилов при окислении воздухом в присутствии гидроокиси кальция при 165–170° за 24 часа превращается на 35,8% в α -дифенилацетофенон и 11,9% в диметил-4-дифенилкарбинол²⁶⁸. *p*-Втор.-бутилдифенил в присутствии резината марганца и гидроперекиси кумола окисляется воздухом в гидроперекись, концентрация которой через 32 часа достигает 22%²⁶⁹.

Ароматические углеводороды и некоторые их производные с более конденсированными системами способны подвергаться автоокислению с образованием соответствующих гидроперекисей. Описано окисление в гидроперекиси индана^{27, 270}, 1,3,3-триметилиндана^{271, 272}, гидриндана^{27, 262}, флюорена²⁶¹, 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлюорена²⁷³, октагидроантрацена²⁷⁴, тетрагидроаценафтена или тетрафена²⁷⁵, изо- и диизохромана^{276, 277}, и алкилизохроманов²⁷⁸, симм.- и несимм.-гексагидропирена²⁷⁹. 1,2,3,4,10,11-Гексагидрофлюорен при жидкофазном окислении образует 11-гидроперекись 1,2,3,4,10,11-гексагидрофлюорена с выходом 76%. При автоокислении тетрафена при 60–80° в стеклянной колбе образуется перекись дитетрафенила-11 и небольшие количества тетрафенона-5, который, вероятно, является продуктом самопроизвольной дегидратации промежуточной гидроперекиси тетрафена-5. Продуванием кислорода через тетрафен в кварцевом сосуде при 40° получают гидроперекись тетрафенила-11.

Изохроман, 1-метилизохроман, 1-изопропилизохроман и 1-бензилизо-

хроман легко окисляются на свету в соответствующие гидроперекиси²⁷⁶. Гидроперекиси изохромана и 1-метилизохромана при действии H_2SO_4 превращаются в димерные перекиси формулы (Б):



Аналогичные перекиси 1-этилизохромана и 1-циклогексизохромана, а также перекись ди-(5,6-бензоизохроманила-1) получаются непосредственным автоокислением соответствующих изохроманов без выделения промежуточных веществ.

Симм.- и несимм.-гексагидропирен, 1,2,3,4,5,8,9,10,11,16-декагидропирен и гексадекагидропирен подвергаются автоокислению²⁷⁹.

Стероидные соединения с изолированными двойными связями в присутствии фотосенсибилизаторов легко превращаются в гидроперекиси^{280, 281}. Так, при облучении ртутной лампой в токе кислорода, холестерина и гематопорфирина образуется 5- α -гидроперекись холестерина с выходом 49,2%²⁸¹. Фотоокисление Δ^5 -холестенона-3 в присутствии тетраийодиддихлорфлюоресцеина в смеси $C_6H_6-CH_3OH$ при облучении натровой лампой приводит к образованию канцерогенной 6 β -гидроперекиси Δ^5 -холестенона-3 с выходом 9,3%. Это наталкивает на мысль о связи канцерогенных стероидных гидроперекисей с раковыми заболеваниями, вызываемыми УФ-облучением. Эргостерин при облучении УФ-светом в присутствии 1,8-диоксикантрахинона образует гидроперекись с выходом 33%²⁸¹. Получены гидроперекиси прегненолона.

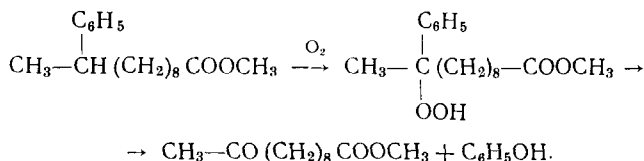
ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

а. *Окисление алкилгалоидбензолов.* Нами изучено жидкофазное окисление *p*-изопропилфторбензола и *p*-циклогексилфторбензола кислородом воздуха в присутствии резината марганца, ацетата кобальта и NaOH в соответствующие гидроперекиси²⁸². Исследования показали, что алкилгалоидбензолы окисляются медленнее и образуют гидроперекиси с более низкими максимальными концентрациями, чем алкилбензолы. Так, при окислении *p*-изопропилфторбензола в присутствии едкого натра была получена гидроперекись с максимальной концентрацией 23,2%. При окислении *p*-циклогексилфторбензола, в присутствии NaOH, ацетата кобальта и резината марганца максимальная концентрация гидроперекиси составляла 12%. *p*-Изопропилхлорбензол в присутствии гидроперекиси кумола и NaOH окисляется в гидроперекись²⁸³. Аналогично окисляются в соответствующие гидроперекиси 4-хлор-, 2-хлор-, 4-метил-, 3-хлор-4-изопропил и 2,4-дихлоризопропилбензолы.

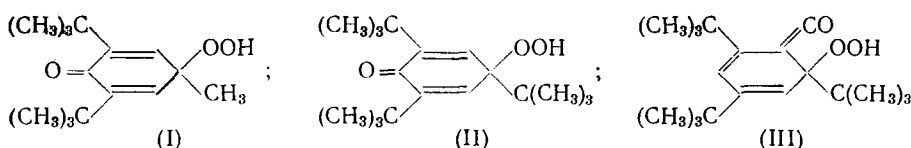
б. *Окисление кислородсодержащих ароматических соединений.* Из кислородсодержащих соединений изучено окисление в гидроперекиси *p*-метилацетофенона¹³, *p*-изопропилацетофенона^{12, 15}, *m*-изопропилацетофенона²⁸⁴, *p*-втор.-бутилацетофенона⁵⁹, метилового и этилового эфиров фенилуксусной¹⁴, толуиловой²⁸⁵, изопропилбензойных и 9-фенилундекановой кислот^{286, 287}, некоторых спиртов^{288, 289} и алкилфенолов^{290, 291}.

p-Метилацетофенон в присутствии бензойнокислого никеля окисляется кислородом воздуха за 20 часов до концентрации гидроперекиси 2%, но последняя является очень нестойкой, поэтому в качестве конечного продукта получается *p*-ацетилбензойная кислота с выходом 70% за 56 часов. Метилловый и этиловый эфиры фенилуксусной кислоты при подобном окислении превращаются в эфиры фенилглиоксалевоы кислоты¹⁴. Диметилловый и диэтиловый эфир *цис*-3,6-дифенил- Δ^4 -циклогексен-

дикарбоновой-1,2-кислоты окисляются в 5-гидроперекись диметилового и соответственно диэтилового эфира 3,6-дифенил- Δ^4 -циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты²⁹². *p*-Изопропилацетофенон в присутствии бензойнокислого никеля окисляется в соответствующую гидроперекись, которая также как и гидроперекись *p*-изопропилацетофенона серной кислотой расщепляется в кетофенолы, используемые в синтезе лекарственных веществ. Метилвый эфир 9-фенилундекановой кислоты в присутствии натровой соли гидроперекиси кумола окисляется по схеме:



Фенолы, как известно, ингибируют автоокисление. Триалкилфенолы, добавленные при автоокислении изопропилбензола, сами частично окисляются в производные 4-оксиарилалкилкетонров и 4,4-диоксидибензила²⁹³. Бикке и Гершман²⁹⁰ показали, что 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенол и 2,4,6-тритрет.-бутилфенол в атмосфере кислорода в щелочной среде образуют гидроперекиси с выходом 75%. При этом 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенол образует одну гидроперекись строения (I), а 2,4,6-тритрет.-бутилфенол дает две гидроперекиси (II и III):



в. Окисление алкилнитробензолов. *o*-Нитроэтилбензол²⁹⁴ в присутствии $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и HNO_3 обычно окисляется в *o*-нитробензойную кислоту. *p*-Нитроизопропилбензол в присутствии бензоата никеля при 100° окисляется воздухом в гидроперекись, концентрация которой за 55 часов достигает 38,5%. Гидроперекись в чистом виде при длительном стоянии на свету постепенно темнеет, при нагревании до 150—160° разлагается со вспышкой и выделением сажи¹¹,²⁹⁵, при продувании кислорода через *p*-нитроизопропилбензол в присутствии едкого натра при 130° после 15 часов выход гидроперекиси составляет 89,6%. Окисление можно проводить в присутствии гидроперекиси кумола²⁹⁶.

Аналогичным способом были получены следующие гидроперекиси: 4,3- $\text{CH}_3(\text{O}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OON}$, *p*- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OON}$ и др.²⁹⁷

p-Нитротолуол при окислении воздухом под давлением в присутствии перманганата марганца и кобальта образует *p*-нитробензойную кислоту с выходом 55—75%²⁹⁸.

Галоидмагнийарилы, например, *p*-бромфенилмагниибромид, фенилмагниибромид и мезитилмагниибромид окисляются кислородом при низких температурах в гидроперекиси с выходом соответственно 9,3; 5,2 и 3%²⁹⁹.

ВЫДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

В практике пользуются самыми разнообразными методами выделения гидроперекисей из реакционной массы в чистом или высококонцентрированном виде. Однако наиболее распространенным методом выделения гидроперекисей из смесей является переводение их в натровые соли. Таким методом удается выделить в довольно концентрированном виде даже малостойкие гидроперекиси толуола, ксилолов и мезитилена.

Для концентрации гидроперекисей часто используется метод перегонки с водяным паром. При этом с паром обычно отгоняется значительная часть неокислившегося исходного углеводорода, а в колбе остается более концентрированная гидроперекись^{142, 300}.

Стойкие гидроперекиси выделяют перегонкой при низком давлении. Так, перегонкой гидроперекиси циклогексилбензола при 0,1 мм был получен препарат, содержащий 90,53% гидроперекиси циклогексилбензола⁴⁸. Применяют экстрактивную перегонку смесей^{301, 302} или обработку перекисью водорода в присутствии минеральных кислот³⁰³.

Когда имеют дело со смесями гидроперекисей, то для их разделения продукты окисления вначале обычно обрабатывают щелочными растворами различной концентрации, затем извлекают гидроперекиси из щелочных растворов селективной экстракцией летучими, несмешивающимися с водой растворителями, например, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и другими. Так можно разделить первичную и третичную гидроперекиси цимолов³⁰⁴, *p*- и *m*-динизопропилбензолов³⁰⁵.

Для выделения и очистки гидроперекисей часто применяют хроматографический метод, который особенно удобен для выделения кристаллических гидроперекисей, например, 1,1-дифенилэтана²⁴¹.

Когда гидроперекись является кристаллической и может хотя бы частично выпадать в осадок (например, дигидроперекиси *p*- и *m*-динизопропилбензолов и *p*-дивтор.-бутилбензола), то ее отфильтровывают из охлажденной реакционной смеси и хорошо промывают петролейным эфиром^{220, 306}. Если желают полностью извлечь дигидроперекись, то фильтрат обрабатывают при низкой температуре бензолом или петролейным эфиром, после чего снова отделяют выпавшую в осадок дигидроперекись, а остаток затем обрабатывают едкой щелочью и гидроперекись выделяют через натровую соль²¹³.

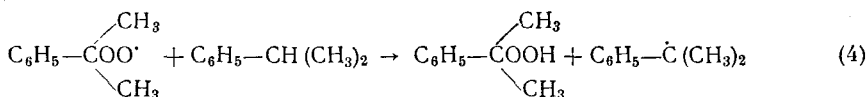
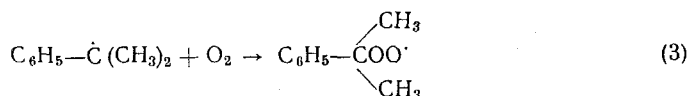
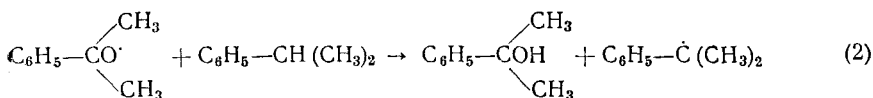
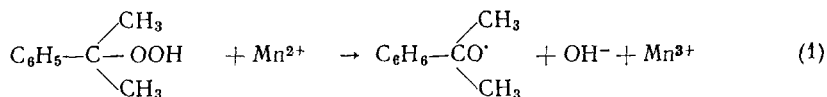
МЕХАНИЗМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Вопросу механизма и скорости жидкофазного окисления углеводородов вообще, и, в частности, алкилароматических углеводородов молекулярным кислородом в гидроперекиси посвящено значительное число исследований, результаты которых представлены в обзорах^{56, 86, 307}, однако пока мы не имеем однозначного решения всех стадий механизма, что можно объяснить чрезвычайной сложностью этой реакции³⁰⁸.

Были предприняты попытки найти связь между строением алкилароматических соединений и их реакционной способностью по отношению к кислороду и установить закономерности окислительной активности углеводородов^{67, 68, 73, 309–312}. Так как отдельные исследователи применяли в своих работах углеводороды различной чистоты и о реакционной способности их по отношению к кислороду судили на основании данных о продуктах окисления или по поглощенному кислороду, то выводы часто не совпадали. Это и понятно потому, что на скорость окисления огромное влияние оказывает чистота окисляемого продукта, а кислород расходуется не только для образования первичных продуктов окисления — гидроперекисей, но участвует и во многих вторичных реакциях.

В основе механизма жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов лежит перекисная теория Баха³¹³, развитая позже Семеновым³¹⁴ как свободнорадикальный цепной механизм. Одним из характерных свойств реакции автоокисления является высокая чувствительность ее к различным примесям, способным взаимодействовать с активными свободными радикалами и таким образом обрывать реакционные цепи. Механизм окисления одного из наиболее хорошо изученных углеводородов — изопропилбензола в присутствии солей марган-

ца^{83, 114, 315, 316} можно представить уравнениями:



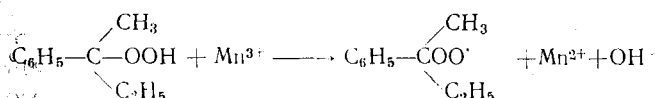
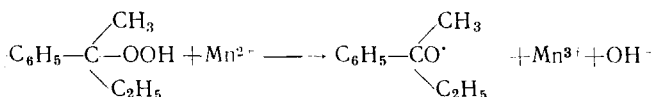
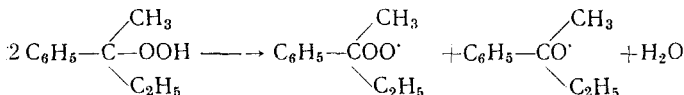
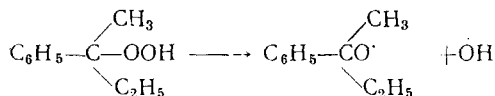
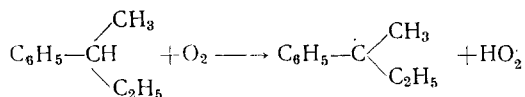
Из приведенных схем видно, что основным стабильным продуктом первоначального окисления является гидроперекись изопропилбензола³¹⁷. В качестве побочного продукта получается диметилфенилкарбинол, снижающий скорость реакции окисления. Ведет цепную реакцию фенилизопропильный радикал, образующийся по уравнению (2). Роль катализаторов — солей марганца заключается в расщеплении образующейся гидроперекиси.

Как показали Хок и Кропф¹⁴⁹, окисление изопропилбензола в присутствии PbO_2 и гидроперекиси кумола может протекать одновременно по разным механизмам.

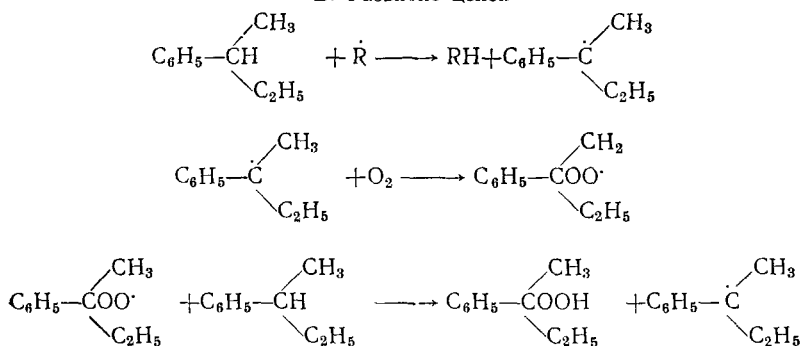
При добавлении к реакционной смеси NaOH наряду с образованием радикалов образуются ионы, что приводит к повышению выхода диметилфенилкарбинола до 40%. С добавлением Na_2O_2 превращение изопропилбензола в ацетофенон возрастает до 33%. Выход последнего увеличивается также при добавлении ZnO , Al_2O_3 и MnO_2 (до 34—42%). Кислые окислы V_2O_5 , MoO_3 резко снижают процент превращения изопропилбензола.

Радикально цепной механизм окисления втор.-бутилбензола, включающий зарождение, развитие и обрыв цепей можно представить такими реакциями¹⁷⁶.

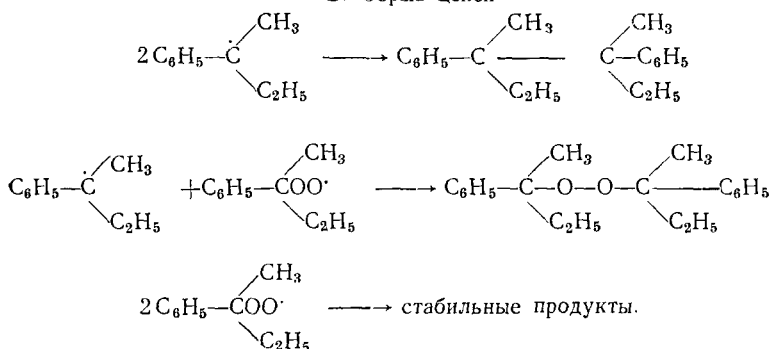
А. Зарождение реакционных цепей



Б. Развитие цепей

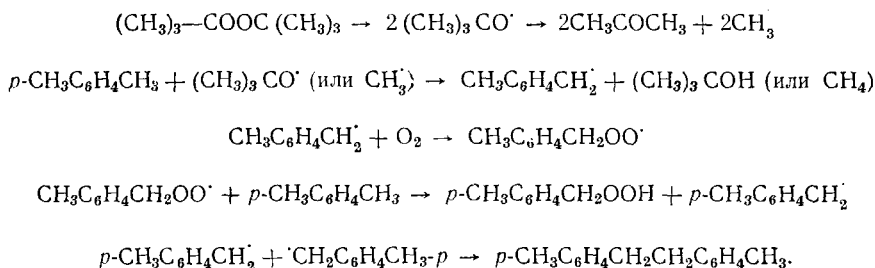


В. Обрыв цепей



Обрыв цепей помимо рекомбинации свободных радикалов может протекать путем связывания радикалов побочными продуктами превращения самого алкилбензола, а также примесей.

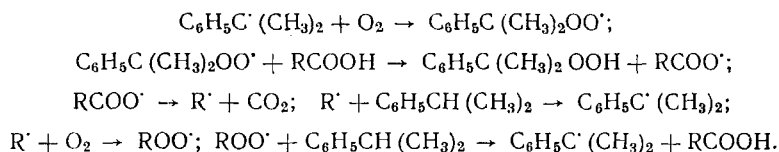
Лоранд и Эдуард¹⁸⁹ для жидкофазного окисления *p*-ксилола в присутствии перекиси дитрет.-бутила (источника свободных радикалов) дают следующую схему, включающую параллельно идущую реакцию образования 4,4-диметилдбензила путем соединения свободных радикалов метилбензила:



Побочными продуктами в этой реакции являются также *p*-толуил-альдегид, *p*-толуиловая кислота, *p*-метилбензиловый спирт и др.

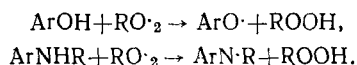
Ерофеев с сотрудниками³¹⁸ изучил кинетику окисления кумола в смеси с CH_3COOH , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$, *n*- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ в присутствии ацетата кобальта и показал, что добавки до 1% указанных кислот увеличивают скорость окисления. Одновременно с ростом концентрации кислот растет количество CO_2 , причем по крайней мере часть CO_2 образуется за счет декарбоксилирования введенных кислот, что авторы объясняют наличием сопряженного декарбоксилирования при одновременном авто-

окислении углеводородов по схеме:



Разуваев с сотрудниками³¹⁹ изучил кинетику окисления кумола кислородом воздуха в присутствии резината марганца и ряда других веществ и установил, что реакция является автокаталитической. Это подтверждается сокращением индукционного периода при предварительном добавлении гидроперекиси кумола (до 0,2%) к исходному кумолу. Еще большее сокращение индукционного периода наблюдается при добавлении натровой соли гидроперекиси кумола, что согласуется с многочисленными наблюдениями об ускоряющем действии гидроокисей и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов. Введение малых количеств резината марганца (до 36 мг/л) тоже приводит к сокращению индукционного периода и росту скорости образования гидроперекиси. Дальнейшее увеличение концентрации резината марганца вызывает постепенное понижение скорости накопления гидроперекиси, вследствие способности резината марганца не только ускорять, но и расщеплять гидроперекись кумола.

Многие вещества замедляют или ингибируют процесс автоокисления. К числу веществ сильно ингибирующих окисление *i*-пропилбензола относятся прежде всего фенолы, кислоты, тиофенолы, спирты, амины. Действие их представляет собой довольно сложный процесс и заключается, вероятно, в обрыве цепи. По мнению многих исследователей, первой стадией реакции ингибирования является отрыв подвижного водорода от кислорода или азота ингибитора перекисным радикалом по схеме:



Бузер и сотрудники^{321, 321} считают первой стадией ингибирования образование комплекса ингибитора с перекисным радикалом $\text{RO}_2\cdot$ и последующее его расщепление. Особенно сильное замедляющее влияние на окисление оказывают фенол и HCOOH ; уже при содержании их 0,002 мол.% реакция замедляется в 2 раза³¹⁹. Хей и Уотерс²⁹³ исследовали автоокисление изопропилбензола в присутствии триалкилфенолов и установили, что около 2% триалкилфенолов окисляется в производные 4-оксиарилалкилкетонов и 4,4'-диоксидибензила.

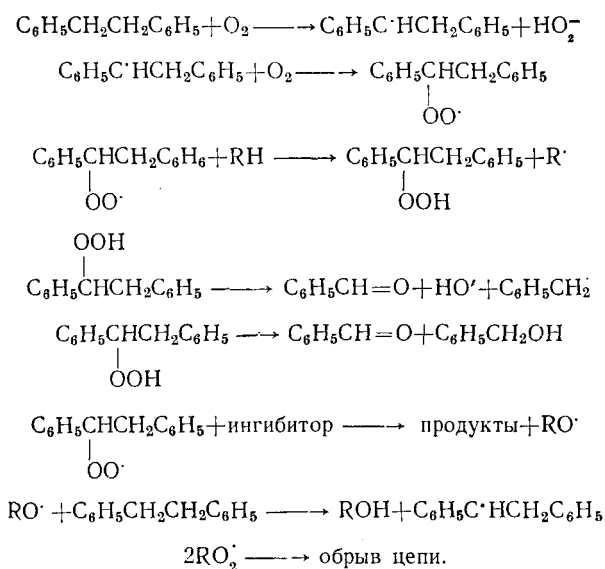
По мнению Бахарда³²², ингибирующее действие моно- и дисульфидов на автоокисление сквалена при 75° обусловлено образованием в процессе окисления сульфоксидов и тиосульфатов, ингибирующее действие которых значительно сильнее, чем исходных сульфидов. Активность сульфоксидов типа RSOR' как антиокислителей зависит от природы радикалов R и R' , причем длинные алкильные заместители проявляют более высокую активность. Активность тиосульфатов RSOSR' меньше зависит от природы R и R' , но диалкильные производные более активны, чем диарильные.

Иванов и Вилинская³²³ показали, что жидкофазное окисление нефтяных углеводородов молекулярным кислородом при введении источников свободных радикалов до или после процесса полностью ингибируется замедлителями типа *p*-оксидифениламина и 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенолом, ибо эти вещества взаимодействуют с $\text{R}\cdot$, давая неактивные продукты. При иницировании окисления радикалами $\text{RO}_2\cdot$ гидроперекиси кумола $+\text{Co}^{3+}$ эффективными ингибиторами являются вещества типа 4,4'-диаминодифенилсульфид, т. к. он взаимодействует

как с RO_2^\cdot , так и с гидроперекисями ROOH , тогда как 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенол взаимодействует с RO_2^\cdot , но не реагирует с гидроперекисью, поэтому только тормозит реакцию, не ингибируя ее полностью.

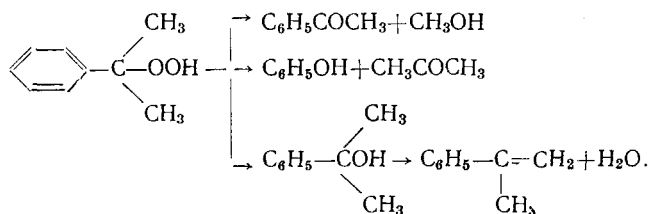
Диметилфенилкарбинол является более слабым ингибитором окисления изопропилбензола, чем фенол и кислоты³¹⁹. Еще слабее действуют диизопропилбензол, ацетофенон и циклогексен. Бензол, толуол, этилбензол, *p*-цимол, ацетон и хлорбензол практически не влияют на скорость реакции даже при концентрации 4 мол.%. Наиболее сильно замедляет окисление SO_2 . При концентрации его 0,001 объемн.% реакция полностью останавливается. Меньшее влияние оказывают Cl_2 , HCl и H_2S . Сильно отравляют реакцию твердые Fe_2O_3 и FeCl_3 , а также NiSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ и Cr_2O_3 в начальной стадии ускоряют реакцию, но затем содержание гидроперекиси кумола почти не повышается.

Как показали исследования окисления дибензила³²⁴, при 110, 130, 140 и 150° в начальной стадии среди продуктов реакции обнаруживаются только перекиси. Кривые образования их практически совпадают с кривыми поглощения кислорода, что является прямым доказательством образования моногидроперекиси дибензила. Другие соединения образуются в результате распада этой гидроперекиси и последующего окисления образовавшихся продуктов. Предлагается следующая схема радикально-цепного механизма окисления дибензила:



МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСЩЕПЛЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕИ

Гидроперекиси алкилароматических углеводородов в зависимости от катализатора и других условий могут расщепляться с образованием фенолов и жирных кетонов, жирноароматических кетонов, спиртов и продуктов их дегидратации — арилолефинов. Для гидроперекиси изопропилбензола такое расщепление можно представить схемой:



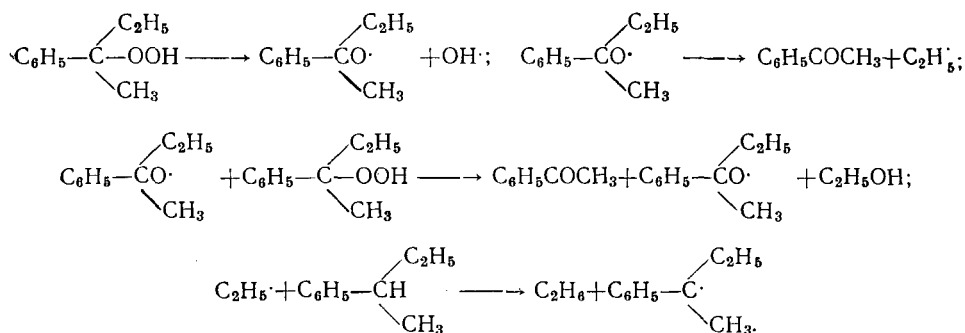
При термическом распаде гидроперекиси кумола образуются ацетофенон и метанол. Гидроперекись втор.-бутилбензола при нагревании в запаянных ампулах начинает разлагаться с заметной скоростью при 132—138°; бурный распад протекает при нагревании до 145° и выше. Основным продуктом распада и в данном случае является ацетофенон¹⁷⁷. Распад гидроперекиси кумола в кислых средах, который впервые наблюдали Удрис, Кружалов и Сергеев в 1943 году⁸⁸ приводит к образованию фенола и ацетона, а в щелочных средах получается диметилфенилкарбинол.

По вопросу механизма распада гидроперекисей существуют различные мнения. По данным одних исследователей^{325–329} распад гидроперекисей идет по мономолекулярному механизму с разрывом O—O-связи. Другие авторы^{170, 307, 330, 331} приводят данные в пользу бимолекулярного распада гидроперекисей с образованием воды, окси- и перокси-радикалов, а некоторые считают, что распад гидроперекисей протекает одновременно по мономолекулярной и бимолекулярной реакциям.

По данным Караша³³², взаимодействие гидроперекиси изопропилбензола с сильными кислотами происходит по ионному механизму. С другими добавками распад гидроперекиси протекает по радикаль-

ному механизму с образованием радикала $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CO}\cdot$ на первой стадии реакции.

Ямада³³³ допускает следующий механизм разложения гидроперекиси втор.-бутилбензола:



Кучер и Юрженко³³⁴ изучили скорость распада гидроперекиси изопропилбензола в водных растворах некаля и калиевых солей лауриновой и стеариновой кислот и установили, что в кислой среде первичный термический распад гидроперекиси проходит по перекисной связи O—O; в результате образуются два радикала $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + (\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot + \text{OH}\cdot$. В дальнейшем, первый радикал взаимодействует с молекулой гидроперекиси по реакции: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}-\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$. Этот тип распада приводит к рекомбинации свободных радикалов и поэтому является неактивным в смысле инициирования реакции эмульсионной полимеризации. Действие эмульгаторов на распад гидроперекиси, по мнению авторов, связано с их гидрофильностью, за меру которой принимается поверхностная активность мыла. Чем более гидрофильно мыло, тем больше оно защищает молекулу гидроперекиси от распада, то есть стабилизирует ее. Следовательно, чем более гидрофобен эмульгатор, тем лучше он катализирует распад гидроперекиси.

Шушунов и другие детально изучили кинетику разложения гидроперекисей изопропил- и втор.-бутилбензолов и установили, что скорость

реакции сернокислотного расщепления гидроперекиси *i*-пропилбензола на фенол и ацетон пропорциональна концентрации серной кислоты в первой степени и при концентрации гидроперекиси ниже 0,02 молей подчиняется уравнению первого порядка относительно концентрации гидроперекиси³³⁵. Наблюдается самоускорение и тем большее, чем выше концентрация гидроперекиси *i*-пропилбензола, что объясняется влиянием образующегося ацетона, добавки которого ускоряют реакцию. Бензофенон и фенол не влияют на скорость реакции.

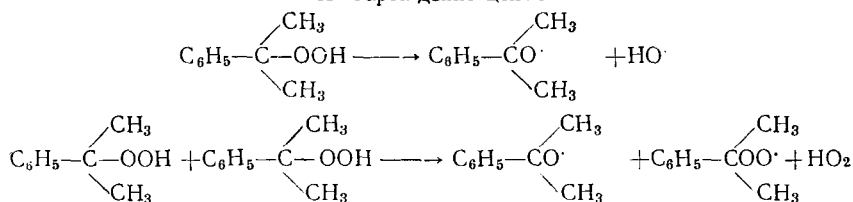
Сернокислотное каталитическое разложение гидроперекисей изопропил и втор.-бутилбензолов в диоксане протекает по первому порядку как относительно гидроперекисей, так и катализатора³³⁶. Добавки ледяной уксусной кислоты не влияют, а добавки воды сильно замедляют реакцию кислотно-каталитического разложения указанных гидроперекисей. Уксусный ангидрид действует как сильный ускоритель реакции. Добавки метилэтилкетона и фенола до концентрации 0,1—0,5 моль/л мало влияют на скорость разложения.

Скорость расщепления гидроперекиси *i*-пропилбензола на ацетофенон и диметилфенилкарбинол в присутствии стеаратов Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ в хлорбензоле тоже пропорциональна концентрации гидроперекиси и стеаратов в первой степени³³⁷. Начальная концентрация гидроперекиси не влияет на каталитическую константу скорости, что свидетельствует об отсутствии индукционного разложения гидроперекиси. Каталитическая активность падает в ряду $\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Na}^+$. Стеарат цинка не обладает каталитической активностью. Допускается, что катализатор облегчает первую стадию реакции — распад молекулы гидроперекиси с разрывом связи O—O на радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}^\cdot$ и OH^\cdot .

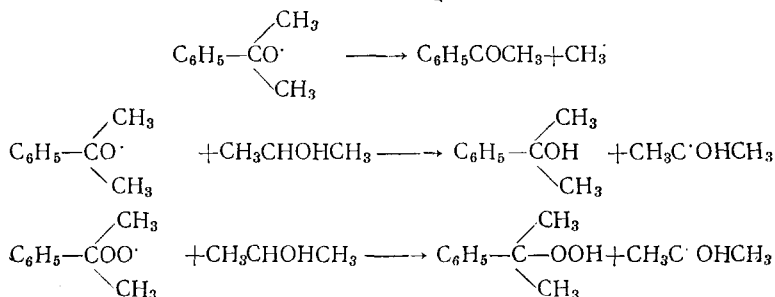
Скорость реакции гидроперекиси *i*-пропилбензола с триэтилентетраамином в присутствии сульфата Fe^{3+} в водном растворе при 20—25° зависит от времени выдержки растворов Fe^{3+} и одинакова для Fe^{3+} и Fe^{2+} при равных концентрациях³³⁸. В продуктах распада содержатся ацетофенон и диметилфенилкарбинол.

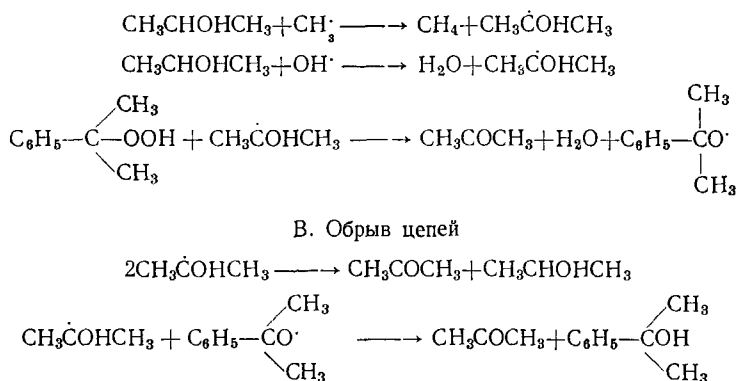
Разложение гидроперекиси *i*-пропилбензола в смеси изопропилового спирта с бензолом приводит к образованию ацетона, диметилфенилкарбинола, ацетофенона и α -метилстирола. Скорость этой реакции зависит от состава растворителя, концентрации гидроперекиси и температуры. Соколов и Шушунов³³⁹ предлагают следующий цепной механизм разложения гидроперекиси кумола с изопропиловым спиртом.

А. Зарождение цепей



Б. Развитие цепей





Так как авторы пользовались растворами низкой концентрации, то они считают, что зарождение цепей проходило по первой реакции и не происходило бимолекулярное разложение по второй реакции.

Изучена кинетика гетерогенного разложения гидроперекиси кумола на сульфате никеля³⁴⁰ и ионообменной смоле КУ-2³⁴¹. Показано, что сульфат никеля, предварительно обезвоженный, ускоряет разложение гидроперекиси кумола на ацетон и фенол. Выход фенола в отдельных опытах достигал 94—97% теоретического. В небольших количествах в реакции образуются диметилфенилкарбинол и ацетофенон (следы). Гетерогенное разложение гидроперекиси на сульфате никеля в гептане протекает с заметной скоростью при 50°. С повышением температуры скорость реакции увеличивается. Начальная скорость такого разложения гидроперекиси изопропилбензола прямо пропорциональна концентрации катализатора. В отличие от кислотно-каталитического разложения³³⁵ процесс протекает без самоускорения. Добавки фенола и ацетона не влияют, а добавка диметилфенилкарбинола сильно замедляет скорость реакции.

Гетерогенное разложение гидроперекиси *i*-пропилбензола на ионообменной смоле КУ-2 в растворителях *n*-октане, хлорбензоле и ацетоне сопровождается образованием ацетона и фенола почти с количественным выходом. Реакция протекает по первому порядку относительно гидроперекиси изопропилбензола.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ НА ФЕНОЛЫ И ЖИРНЫЕ КЕТОНЫ

Кислые катализаторы, как отмечалось, а также сульфаты и хлориды металлов расщепляют гидроперекиси обычно на фенолы и жирные кетоны. Очень часто применяется разбавленная серная кислота^{183, 342—350}, смесь концентрированной или разбавленной серной кислоты с ацетоном^{351—357} или другими инертными растворителями³⁵⁸, пористые материалы (пемза, кизельгур), смоченные 85%-ной серной кислотой³⁵⁹, ортофосфорная и уксусная кислоты^{332, 360}, соляная кислота³⁶¹, хлорная кислота³⁶², арилсульфокислоты и их хлорангидриды^{363—365}, сульфаты металлов I и II группы, в частности сульфаты меди и кальция^{366, 367}, хлорное железо³⁶⁸, фтористый бор³⁶⁹, дву- и трехокись серы^{156, 357, 370} и другие катализаторы^{371—373}.

При сернокислотном расщеплении гидроперекиси бензила образуются фенол и формальдегид^{181, 374, 375}. При обработке гидроперекиси *p*-ксилола конц. H_2SO_4 в метиловом спирте образуется *p*-крезол с выходом 55%³⁷⁵. Гидроперекись *p*-диизопропилбензола в ацетоне при 56—75° расщепляется серной кислотой в *p*-изопропилфенол с выходом 83%⁷⁴.

Гидроперекиси, содержащие перекисную группу у вторичного и третичного α -углеродного атома, расщепляются кислотами на фенолы и альдегиды или кетоны. Так, гидроперекись этилбензола в присутствии

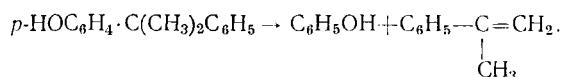
электрофильных катализаторов (H_2SO_4 , BF_3 в виде соединений с эфирами и ортофосфорной кислотой) расщепляется на фенол и ацетальдегид^{376–378}.

В литературе предлагается очень много вариантов для расщепления гидроперекиси *i*-пропилбензола различной концентрации и выделения образующихся при этом продуктов. В производстве расщепление ведется обычно концентрированной серной кислотой. При расщеплении гидроперекиси серной кислотой, разбавленной водой или ацетоном, фенол можно получать с выходом до 98% и ацетон — с выходом около 75%^{91, 105, 348, 356, 379–381}.

Для получения фенола с хорошим выходом Бьюли³⁸² рекомендует вести разложение кубового остатка при высокой температуре в присутствии кислого катализатора с последующей обработкой водой при 50–100°. В некоторых патентах^{383–385} предлагается расщеплять гидроперекись *i*-пропилбензола на фенол и ацетон серной или хлорной кислотой в присутствии фенола. В уксусной кислоте хлорная кислота расщепляет гидроперекись *i*-пропилбензола почти количественно³³². В одном патенте³⁵⁵ в качестве усовершенствованного метода получения фенола и ацетона рекомендуется реакционную смесь после отделения углеводорода из продуктов расщепления полностью освобождать от HCl путем промывки небольшим количеством 1–2%-ного раствора лимонной, винной, салициловой или фталевой кислот.

Расщепление гидроперекиси изопропилбензола протекает довольно гладко, если к технической гидроперекиси вначале прибавить H_2O_2 или вещества, выделяющие перекись водорода^{346, 386}. В качестве катализаторов расщепления гидроперекиси кумола можно применять, как указывалось выше, сульфаты металлов I и II группы^{366, 387}, элементы V и VI группы периодической системы³⁸⁸, активированные глины^{148, 389} и ионообменные смолы, например, сульфосмолы КУ-1 и КУ-2³⁹⁰.

Выделение фенола из смесей, образующихся при расщеплении гидроперекиси кумола, в которых всегда присутствуют хотя небольшие количества ацетофенола, диметилфенилкарбинола и α -метилстирола рекомендуется осуществлять путем обработки продуктов водно-щелочными растворами и последующей ректификацией^{391, 392} или просто ректификацией расщепленной смеси на мощных тарелочных колонках^{393–395} и рядом других способов^{396–404}. Так, в одном патенте³⁷¹ рекомендуется продукты расщепления гидроперекиси *i*-пропилбензола нейтрализовать эквимолекулярным количеством 10–60% водного раствора фенолята натрия и этим избежать возможного образования гелеобразного осадка, что происходит при нейтрализации твердыми или водными растворами едких щелочей. Для выделения и очистки фенола смесь продуктов расщепления гидроперекиси кумола после прибавления воды рекомендуется обрабатывать гексаном⁴⁰⁵. Боуэн⁴⁰⁶ рекомендует после удаления из смеси ацетона α -метилстирола и ацетофенона оставшийся *p*-кумилфенол подвергать пиролизу при 200–400° и этим самым повышать выход фенола и α -метилстирола за счет реакции:

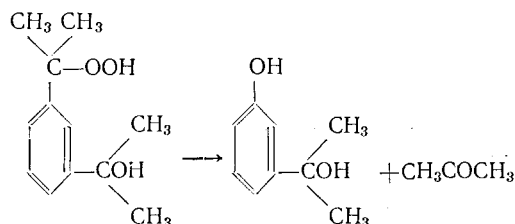


Спокойно и с хорошим выходом идет расщепление гидроперекиси втор.-бутилбензола в присутствии арилсульфохлоридов³⁶⁵, например бензосульфохлорида.

Моно- и дигидроперекиси диалкилбензолов расщепляются в присутствии кислых реагентов на алкилфенолы или двухатомные фенолы и жирные кетоны. Так, при кислотном расщеплении гидроперекисей цимолов (главным образом 8-гидроперекиси *p*-цимола) образуются с хорошим выходом крезолы^{228, 369, 407–409}. Моногидроперекись *p*-этилипро-

пилбензола при сернокислом расщеплении образует главным образом *p*-изопропилфенол²⁰⁷. Моногидроперекиси *p*- и *m*-диизопропилбензолов с разбавленной серной кислотой превращаются соответственно в *p*- и *m*-изопропилфенолы^{183, 206, 343, 381, 410}. Дигидроперекиси *p*-ксилола, *p*- и *m*-диизопропилбензолов расщепляются серной кислотой в гидрохинон или резорцин с выходом 90% и выше^{96, 183, 343, 353, 354, 381, 396, 406, 411–413}. Для увеличения выхода одно- и двухатомных фенолов можно кубовые остатки после удаления основных количеств фенолов подвергать термическому расщеплению в присутствии инертных органических растворителей, например, триизопропилбензола, алкилнафталинов^{191, 410}.

Гидроперекись *m*-(α -оксизпропил)- α , α' -диметилбензила в сухом бензоле в присутствии H_2SO_4 расщепляется в *m*-(α -оксизпропил)-фенол^{364, 414} по реакции:



Моно- и дигидроперекиси *p*-изопропилвтор.-бутилбензола расщепляются серной кислотой на *p*-изопропил- (главным образом) и *p*-втор.-бутилфенол и гидрохинон²³³; *p*-дивтор.-бутилбензола на *p*-втор.-бутилфенол, гидрохинон и метилэтилкетон^{59, 222, 224}; гидроперекиси *p*-изопропилфтор- и *p*-циклогексилфторбензолов с серной кислотой превращаются в *p*-фторфенол²⁸². Смесь моно-, ди- и тригидроперекисей 1,3,5-триизопропилбензолов в присутствии серной кислоты расщепляется в моноизопропилрезорцин, диизопропилрезорцин и флороглюцин²³¹. Моногидроперекись 1,2,4-триизопропилбензола расщепляется в 3,4-диизопропилфенол²³¹. Подобным образом гидроперекись циклогексилбензола разбавленной серной кислотой расщепляется в фенол и циклогексанол³⁵⁰, а гидроперекись *p*-изопропилциклогексилбензола в *p*-циклогексилфенол²²⁵. Гидроперекись *p*-втор.-бутилдифенила кислотами реагентами превращается в *p*-оксидифенил²⁶⁹.

Гидроперекиси, содержащие алифатические атомы углерода, связанные с двумя и тремя арильными радикалами, легко расщепляются в кислой среде с помощью водяного пара⁴¹⁵. Процесс осуществляется таким образом, что гидроперекись и водяной пар подаются непрерывно, а образующийся фенол отгоняется с водяным паром. При кислотном расщеплении гидроперекиси 1,1-дифенилэтана образуются фенол и ацетофенон⁴¹⁶. Из гидроперекиси 1,1-ди-*p*-толилэтана получают *p*-крезол и *p*-метилацетофенон; гидроперекись трифенилметила в кислой среде распадается также на фенол и бензофенон²⁵⁷.

Гидроперекиси в мягких условиях в контакте с сильными кислотами могут подвергаться автоконденсации в диперекиси⁴¹⁷.

При расщеплении серной кислотой гидроперекиси β -изопропилнафталина образуется β -нафтол с выходом до 28%^{349, 375}. 1,4-Дигидроперекись 1,4-диэтилтетралина при таком расщеплении дает пирокатехин, *o*-(4-оксогексаноил)-фенол и октандион-3,6²⁶³. Гидроперекись 1,3,3-триметилиндалила-1 серной кислотой расщепляется с образованием 2,4,4-триметилхромана-2 и 2,4,4-триметилхроманола-2. При нагревании гидроперекиси с алкансульфокислотами, например, $C_4H_9SO_3H$ в ацетоне наряду с другими продуктами образуется перекись 2,4,4-триметилхроманила-2²⁷¹.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ В СПИРТЫ, АЛЬДЕГИДЫ
ИЛИ КЕТОНЫ

Моно- и дигидроперекиси алкилбензолов с перекисной группой у третичного α -углеродного атома легко восстанавливаются сульфидами щелочных и щелочноземельных металлов, едким натрием или калием, бисульфитом натрия или тиосульфатом в соответствующие моно- и дикарбинолы. Так, например, гидроперекись *i*-пропилбензола в водном растворе сернистого натрия превращается в диметилфенилкарбинол⁴¹⁸, моно- и дигидроперекись *p*-диизопропилбензола восстанавливаются тиосульфатом натрия, едким натром или кали соответственно в *p*-изопропилфенилдиметилкарбинол и *p*- α, α' -оксидиизопропилбензол^{183, 206}. Гидроперекиси *i*-пропилбензола и другие восстанавливаются в присутствии никеля Ренея, платины или кобальта в диметилфенилкарбинол⁴¹⁹. Моногидроперекись *p*-втор.-бутилизопропилбензола при восстановлении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ превращается в *p*-втор.-бутилфенилдиметилкарбинол, а дигидроперекись *p*-втор.-бутилизопропилбензола образует *p*-(CH_3)₂СОН·С₆Н₄·СОН(СН₃)(С₂Н₅). Гидроперекись *p*-трет.-бутилизопропилбензола в щелочном растворе сульфата натрия легко превращается в *p*-трет.-бутилфенилдиметилкарбинол²²⁰. Моногидроперекись *p*-дивтор.-бутилбензола 30%-ным раствором едкого натра и цинковой пылью восстанавливается в *p*-втор.-бутилфенилметилэтилкарбинол с выходом 96% теоретического, а дигидроперекись *p*-дивтор.-бутилбензола в подобных условиях превращается в *p*-(α, α' -диоксидвтор.-бутил)-бензол с выходом 92% от теории⁵⁹. Аналогично моно-, ди- и тригидроперекиси 1,3,5-триизопропилбензола восстанавливаются избытком натрия количественно в соответствующие третичные спирты²³¹. Моногидроперекись 1,2,4-триизопропилбензола едким натром и цинковой пылью восстанавливается в 1(α -оксизпропил)-3,4-диизопропилбензол²³¹, а гидроперекись тетралина и 1,3,3-триметилиндалил-1 в тетралол и 1,3,3-триметилиндалол²⁷¹.

Первичные гидроперекиси алкилбензолов в присутствии солей металлов обычно расщепляются в соответствующие альдегиды, а вторичные и третичные превращаются в ацетильные производные. Этот процесс в виде побочного идет и при автоокислении алкилароматических углеводородов в гидроперекиси, а поэтому в продуктах сернокислотного расщепления гидроперекисей всегда присутствуют альдегиды или кетоны. Количество их зависит от инициаторов, применяемых для автоокисления и от глубины окисления. Как было показано выше, в отдельных случаях ацетильные производные могут быть основными или даже единственными продуктами жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов. Чаще всего для кетонного расщепления применяется водный раствор сернокислого железа. Так, например, гидроперекись *n*-бутилбензола при повышенной температуре расщепляется сернокислым железом в бензоальдегид⁶⁴, а гидроперекись втор.-бутилбензола до ацетофенона¹⁷⁵. Гидроперекись *i*-пропилбензола с хлорным железом расщепляется в ацетофенон⁴, а моногидроперекись *p*-дивтор.-бутилбензола восстанавливается в *p*-втор.-бутилацетофенон. Дигидроперекиси *p*-диизопропилбензола и *p*-дивтор.-бутилбензола раствором сернокислого железа превращаются в *p*-диацетилбензол^{183, 222}. Смесь моно- и дигидроперекисей *p*-дивтор.-бутилбензола (54%-ная) при нагревании с 1 *N* водным раствором FeSO_4 образует *p*-втор.-бутилацетофенон и *p*-диацетилбензол с выходом соответственно 58 и 60% на гидроперекись⁵⁹.

1,4-Дигидроперекись 1,4-диэтилтетралина с FeSO_4 превращается в нафтохинон-1,4²⁶³, а гидроперекись декалина образует с 80%-ным выходом 2-*n*-бутилциклогексанон.

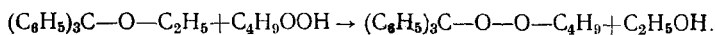
Гидроперекись изохромана при кипячении с 2 *N* КОН превращается в изохроманон-1 с выходом 66%, а с NaOH , Na_2SO_4 и H_2O образует

2-(β -оксизтил)-бензальдегид с выходом 62%²⁷⁶. Гидроперекись *p*-нитро-изопропилбензола в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ разлагается в *p*-нитро-ацетофенон и *p*-нитрофенилдиметилкарбинол²⁹⁶.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

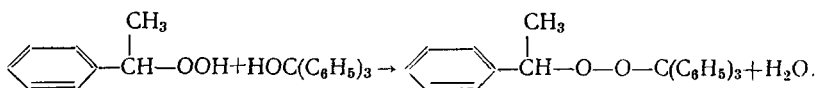
Алкил- и арилгидроперекиси с органическими соединениями, содержащими активные водородные атомы, в присутствии небольшого количества (0,2%) медных, кобальтовых и марганцовых солей гликолевой и других кислот замещают водород на перекисную группу⁴²⁰ с образованием перекисей. Таким способом были получены: перекись α -кумилтрет.-бутила и α -кумилпероксициклогексен с выходом 90%.

Алкил- и арилгидроперекиси способны алкилироваться простыми эфирами⁴²¹. Гидроперекись третичного бутила с этилтрифенилметилловым эфиром в CH_3COOH в присутствии небольшого количества H_2SO_4 при 20° образует перекись трифенилметилтрет.-бутила по реакции:



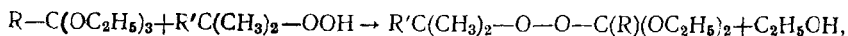
Аналогично алкилируется гидроперекись кумола изопропиловым эфиром трифенилметила в перекись $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Гидроперекись трет.-бутила с бис-дифенилметилловым эфиром дает перекись $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

1-Фенилэтилгидроперекись алкилируется трифенилкарбинолом с образованием 1-фенилэтилтрифенилметилперекиси⁴²²:



Третичные гидроперекиси алкилароматических углеводородов могут взаимодействовать со спиртами с образованием перекисей. Гидроперекись кумола с диметилфенилкарбинолом в ледяной CH_3COOH в присутствии катализатора (H_2SO_4 или HClO_4) образует перекись дикумила с выходом 95%, считая на гидроперекись кумола и 80% на диметилфенилкарбинол⁴²³. Гидроперекись *p*-втор.-бутилизопропилбензола с *p*-втор.-бутилфенилдиметилкарбинолом образует перекись [*p*-втор.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$]₂. Гидроперекись дифенилметила с дифенилкарбинолом в присутствии *p*- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и CH_3COOH при нагревании в течение 1 часа до 80° образует перекись дифенилметила⁴²⁴.

Алкил- и арилгидроперекиси общей формулы $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$ или C_6H_5) с ортоэфирами $\text{ROCR}'(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ или H) конденсируются в перортоэфиры по реакции⁴²⁵:



где $\text{R}=\text{CH}_3$ или H ; $\text{R}'=\text{CH}_3$ или C_6H_5 .

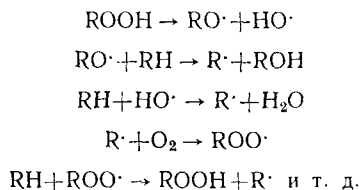
При окислении кумола воздухом в присутствии PbO_2 при 50° образуется 27% гидроперекиси кумола, 21% диметилфенилкарбинола, 7% перекиси кумола, 2% ацетофенона, 42% *i*-пропилбензола. С фенолом в присутствии 96%-ной H_2SO_4 из этой смеси образуется *p*-(α -кумил)-фенол с выходом 87—99% на карбинол⁴²⁶. Гидроперекись *i*-пропилбензола с тетраэтилсвинцом в ледяной CH_3COOH при 30° дает ацетофенон, диметилфенилкарбинол и перекись дикумила 0,32, 0,54 и 0,03 молей на 1 моль гидроперекиси кумола⁴²⁷. В бензольном растворе в присутствии этой гидроперекиси бифенолсульфиды окисляются в симметричные бифенолсульфоксиды⁴²⁸.

Гидроперекиси этил- и *i*-пропилбензола, тетралина и декалина способствуют повышению выхода гексахлорана и содержанию в нем γ -изомера при хлорировании бензола в жидкой фазе⁴²⁹.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ

В настоящее время некоторые гидроперекиси применяются в промышленности в качестве инициаторов, например, эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом, которая, как известно, протекает по свободнорадикальному механизму и поэтому, как и другие реакции подобного типа, требует возбудителей для начала цепи.

Инициирование полимеризации непредельных соединений гидроперекисями жирных и алкилароматических углеводородов основано на способности их в определенных условиях распадаться на свободные радикалы, которые дают начало цепному механизму по схеме



Среди большой группы гидроперекисей особенно активными инициаторами полимеризации являются третичные гидроперекиси алкилароматических углеводородов^{4, 29, 430}. В СССР для сополимеризации дивинила со стиролом в каучуки применяется гидроперекись *i*-пропилбензола. Американцы кроме гидроперекиси *i*-пропилбензола и диизопропилбензола используют также гидроперекись *p*-метана и др. Однако проблема изыскания новых более активных инициаторов полимеризации и сегодня остается весьма актуальной.

Сергеев с сотрудниками⁴⁸ испытал в качестве инициаторов низкотемпературной эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом третичные гидроперекиси *p*-цимола, *p*-втор.-бутилтолуола, циклогексилбензола, моногидроперекись и смесь моно- и дигидроперекисей *p*-дивтор.-бутилбензола с содержанием активного кислорода 9,54%. Для сравнения была взята гидроперекись *p*-трет.-бутилизопропилбензола. Найдено, что в присутствии гидроперекиси *p*-втор.-бутилтолуола в течение 4 часов полимеризации не наблюдается. Гидроперекись циклогексилбензола обладает такой же активностью, как и гидроперекись *p*-трет.-бутилизопропилбензола, а гидроперекись *p*-цимола обладает несколько меньшей иницирующей активностью.

В качестве инициаторов низкотемпературной сополимеризации дивинила со стиролом по рецепту СКС-30А нами испытаны гидроперекиси циклогексилбензола, *p*-изопропилциклогексилбензола, *p*-диизопропил-2-хлорбензола, *p*-диизопропилбензола и *p*-дивтор.-бутилбензола⁴³¹. Иницирующие свойства этих гидроперекисей изучались параллельно и в аналогичных условиях с гидроперекисями *i*-пропилбензола, диизопропилбензола и несимметричного дифенилэтана. Было найдено, что в бутылочной сополимеризации при 10° через 3 часа среди изученных гидроперекисей наиболее активным инициатором являлась гидроперекись *p*-изопропилциклогексилбензола. С этим катализатором содержание каучука в латексе составляет 25 г, конверсия углеводородов 100%, тогда как в присутствии гидроперекиси несимметричного дифенилэтана, которая считается наиболее активным инициатором, содержание каучука в латексе составляет 24,2 г и конверсия углеводородов 94,4%. Для сравнения можно указать, что в присутствии гидроперекиси *i*-пропилбензола, применяемой сейчас в производстве, в этих условиях содержание каучука в латексе составляет 19 г, конверсия равна 65,8%. Несколько лучшие результаты получаются в присутствии гидроперекисей диизопропилбензола, циклогексилбензола и *p*-диизопропил-2-хлорбензола. Количество каучука в латексе в присутствии этих гидроперекисей составляет 22—23 г.

Данные того же порядка получены и в опытах по автоклавной сополимеризации на рецепте СКС-30А при температуре $+5^{\circ}$.

Гидроперекиси *p*-изопропилциклогексилбензола и несимметричного дифенилэтана в 2, 3 раза более активны, чем гидроперекись *i*-пропилбензола. С помощью указанных гидроперекисей конверсия углеводородов за 4 часа составляет 59%. Физико-механические свойства каучуков, полученных на рецепте СКС-30А в присутствии различных гидроперекисей существенно не различаются.

Для сополимеризации стирола с дивинилбензолом и 2,4-диметилстиролом в качестве инициатора испытана перекись кумола⁴³². Перфтор-1,4-пентадиен, 1,1,3,3,5,5-гексафтор-1,4-пентадиен, 1,1,2,3,3,4,5,5-октафтор-4,5-дихлорпентен и 1-этоксиперфторциклобутен не полимеризуются ни по радикальному механизму в массе, или эмульсии, ни по ионному механизму в растворе. Однако все они сополимеризуются с дивинилом, стиролом и винилацетатом в присутствии гидроперекисей. С дивинилом при 5° в присутствии гидроперекиси *p*-ментана образуются каучукоподобные сополимеры⁴³³. Гидроперекиси триизопропилбензолов являются активными инициаторами эмульсионной полимеризации⁴³⁴. Они дают такую же конверсию как и гидроперекись *p*-трет.-бутилизопропилбензола, но ниже, чем с гидроперекисью циклогексилбензола.

Гидроперекись изопропилбензола и дигидроперекись *p*-дизопропилбензола в виде натровых и калиевых солей хорошо иницируют полимеризацию этилена и сополимеризацию этилена со стиролом, α -метилстиролом, метилвинилкетон, винилпиридином и другими непредельными соединениями⁴³⁵. Полимеризация стирола в бензольном растворе в присутствии различных гидроперекисей является мономолекулярной по отношению к инициатору и объясняется реакцией между гидроперекисью и стиролом, приводящей к образованию свободного радикала⁴³⁶. Имеются указания, что гидроперекись 5-(4-изопропилфенил)-пентена-2 является активным инициатором полимеризации диеновых углеводородов в твердые полимеры⁴³⁷. Изучена сополимеризация метилакрилата с инициатором — перекисью дитрет.-бутила при температуре $60-68^{\circ}$ ⁴³⁸, полимеризация винилов, винилиденовых и диеновых соединений в присутствии гидроперекиси *i*-пропилнафталина. Гидроперекись *i*-пропилнафталина рекомендуется для регенерации резины, в процессе флотации, в бучении, отделке и других текстильных операциях²⁵².

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Хим. наука и пром., 3, 248 (1956)
2. С. Р. Сергеев, Сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 1.
3. Л. Ю. Рабинович, Там же, 1954, стр. 200.
4. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
5. К. И. Иванов, В. К. Савинова, ДАН, 48, 32 (1945).
6. К. И. Иванов, В. К. Савинова, Сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 250.
7. К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, Там же, 1955, стр. 260.
8. К. И. Иванов, Сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 111.
9. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, Там же, 1954, стр. 124; ДАН, 72, 903 (1950).
10. П. Г. Сергеев, В. В. Федорова, ДАН, 109, 796 (1956).
11. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 538 (1957).
12. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 540 (1957).
13. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 817 (1957).
14. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, ЖОХ, 27, 819 (1957).
15. П. Г. Сергеев, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 326.
16. Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин, ДАН, 74, 85 (1950).
17. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, ДАН, 75, 547 (1950).
18. Д. К. Толопко, Т. И. Юрженко, ДАН, 94, 707 (1954).

19. К. С. Григорьева, Т. И. Юрженко, ДАН, **94**, 881 (1954).
20. Т. И. Юрженко, Д. К. Голопко, В. А. Пучин, Сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 145.
21. К. С. Григорьева, Автореферат канд. диссертации, Львовский политехнический институт, 1955.
22. Б. Ф. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. зап. БГУ, **1954**, в. 20, 17.
23. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Л. Н. Сорокина, Уч. зап. БГУ, **1954**, в. 20, 3.
24. А. И. Камнева, Л. А. Салминь, Сб. Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 140.
25. Н. И. Черножуков, Там же, 1954, стр. 167.
26. С. Л. Сосин, А. М. Сладков, Усп. химии, **23**, 377 (1954).
27. A. V. Tobolsky, R. B. Mersobian, Organic Peroxides. Their Chemistry, Decomposition, and Role in Polymerisation, New York, London, 1934.
28. V. Karnojitzli, Les peroxides organique, Paris, 1958.
29. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Е. И. Федотова, Усп. химии, **21**, 379 (1956).
30. Yho, Chem. a. Ind., **9**, 316 (1956).
31. E. Hawkins, Quart. Revs., **4**, 251 (1952).
32. А. Е. Чичибабин, Основные начала орг. химии, тт. 1 и 2, 1953, 1957.
33. F. Tryling, A. Follet, J. Polymer Sci., **6**, 59 (1951).
34. D. Goodhue, C. E. Tissol, Ам. пат. 2657125 (1953); С. А., **48**, 943 (1954).
35. T. Bewley, P. L. Bramwyche, В. Е. Bowden и др., Англ. пат. 670444 (1952); С. А., **47**, 5441 (1953); 649286 (1951); С. А., **45**, 8555 (1951); Австрал. пат. 156762 (1954); РЖХим., **1955**, 17394.
36. J. Breeze, J. Hinze, J. Inst. Petr., **192**, 657 (1939).
37. A. Schmidt, F. Mohry, Oil u. Kohle, **36**, 122 (1940).
38. E. Nygaard, D. Grandall, H. Berger, J. Inst. Petr., **27**, 348 (1941).
39. R. S. Glorge, Ам. пат. 2580015 (1951); С. А., **46**, 2782 (1952).
40. С. Медведев, Е. Чиликина, В. Клименков, ЖФХ, **13**, 1191 (1939).
41. Е. Чиликина, С. Медведев, ЖФХ, **13**, 1201 (1939).
42. С. Медведев, Л. Гиндин, М. Лазарева, ЖФХ, **13**, 1389 (1939).
43. С. Каменская, С. Медведев, ЖФХ, **14**, 992 (1940).
44. E. J. Vandenberg, G. E. Hulse, Ind. Eng. chem., **40**, 932 (1948).
45. J. S. Nettelson, M. J. Davidson, L. Williams, Ind. Eng. Chem. **45**, 1896 (1953).
46. R. J. Orr, H. L. Williams, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3715 (1955).
47. J. E. Wicklatz, J. J. Kennely, W. B. Reynold, J. Polymer, Sci., **4**, 45 (1951).
48. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, Труды НИИ спиртов, **1958**, в. 1, 153.
49. Chu Ju Chin, D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., **45**, 1266 (1953).
50. G. G. Joris, Канад. пат. 450390 (1953); РЖХим., **1955**, 32885.
51. P. H. Kriebble, W. J. Denton, Пат. ФРГ. 896652 (1953); РЖХим, **1955**, 35676.
52. W. H. Reeder, Ам. пат. 2662923 (1953); С. А., **49**, 1793 (1955).
53. P. George, E. Reideal, L. Robertson, Nature, **149**, 601 (1942).
54. W. Enite, O. Grosskinsky, W. Klempt, Пат. ФРГ, 938788 (1956); РЖХим., **1957**, 42733.
55. Y. Hosaka, Repts Govt. chem. Industr. Res. Inst, Tokyo, **52**, 35 (1957); РЖХим., **1959**, 28441.
56. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 416 (1958).
57. А. Н. Чирко, К. Л. Майсенчук, Уч. зап. БГУ, 1958, в. 42, 281.
58. H. Ohta, T. Teruka, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Soc., **58**, 680 (1955); РЖХим., **1958**, 61853.
59. В. С. Завгородний, Изв. ВШ, химия и хим. технол., **3**, в. 6, 1045 (1960).
60. O. Hibino, S. Morita, J. Chem. Soc., Japan Pure chem. Sec., **78**, 1764 (1957); РЖХим., **1958**, 73985.
61. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, Труды НИИ спиртов, 1958, в. 1, 153.
62. И. Ф. Баев, А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. М. Курашов, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 427.
63. Англ. пат. 376715 (1955); РЖХим., **1957**, 32098.
64. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, ЖОХ, **22**, 781 (1952).
65. W. S. Emerson, J. W. Heyd, V. E. Lucas, W. B. Cook, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3764 (1948).
66. G. E. Senseman, J. J. Stubbs, Ind. Eng. Chem. **25**, 1286 (1933).
67. G. Ciamiciam, P. Silber, Ber., **45**, 38 (1912).
68. G. Ciamiciam, P. Silber, Ber., **46**, 417 (1913).
70. A. Eckert, Ber., **58**, 313 (1925).
71. Франц. пат. 702183 (1931); С., **1931**, 2, 1190.
72. H. Hock, S. Lang, Ber., **76**, 169 (1943).
73. А. А. Красновский, ЖОХ, **10**, 1094 (1940).
74. Англ. пат. 707006 (1954); С. А., **49**, 4714 (1955).
75. D. Kreulin, J. Inst. Petr., **32**, 515 (1946).
76. Англ. пат. 646087 (1929); С., **1**, 1507 (1929).

77. Герм. пат. 309005 (1927); С., 2, 1072 (1929).
78. J. Binapfl, W. Krey, Герм. пат. 522255 (1931); С., 1, 3721 (1931).
79. Франц. пат. 646087 (1929); С. А., 23, 2186 (1929).
80. С. Raquot, С. г., 214, 173 (1942).
81. H. W. Stephens, J. Am. Chem. Soc., 48, 2920 (1957).
82. Англ. пат. 729132 (1955); РЖХим., 1957, 42376.
83. E. J. Logand, J. E. Reese, Ам. пат. 2664447 (1953); РЖХим., 1955, 32884.
84. E. J. Logand, J. E. Reese, Канад. пат. 507375 (1954); РЖХим., 1955, 47209.
85. E. J. Logand, J. E. Reese, Ам. пат. 2548435 (1951); С. А., 45, 8555 (1951).
86. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром., 1, 287 (1956).
87. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, ЖХП, 4, 9 (1957).
88. М. С. Немцов, И. И. Радченко, С. Л. Фишер, Хим. наука и пром., 2, 306, (1957).
89. W. S. Emerson, J. W. Heud, Ам. пат. 2376674 (1945); С. А., 39, 3534 (1945).
90. W. S. Emerson, J. W. Heud, Ам. пат. 2447400 (1948); С. А., 42, 8824 (1948).
91. H. Hock, S. Lang, Бер., 77, 257 (1944).
92. Р. Ю. Удрис, П. Е. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Авт. свид. № 7237, 7/1 1947.
93. М. С. Немцов, Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Р. Ю. Удрис, Авт. свид. № 7239, от 7/1 1947.
94. А. В. Хетчисон, Р. Г. Стивенс, IV Международный нефтяной конгресс, Химическая переработка нефти и газа, Гостоптехиздат, 1956, стр. 197.
95. Chem. in Canada, 5, № 6, 66 (1953); Canad. chem. Proc., 37, 50 (1953); Oil in Canada, 5, № 32, 36 (1953); Petrol. Eng., 25, 27 (1953); Petrol. Refiner, 32, 154 (1953); Canad. chem. Proc., 37, 26 (1953).
96. Petrol. Proc., 9, 1223 (1954); Petrol. Refiner, 33, 164 (1954); Chem. Eng., 62, 113 (1957).
97. R. H. Hall, World Petrol., 26, № 5, 88 (1955).
98. P. W. Scherwood, Petrol. Eng., 30, № 6, 32 (1958).
99. Y. W. Scherwood, Petrol. Proc., 8, 1348 (1953).
100. Z. Leszczynski, E. Treszczanowicz, Przem. chem., 13, 664 (1957).
101. R. A. Kolinsky, Przem. chem., 11, № 6, 265 (1955).
102. P. Dubois, Ind. plast. mod., 6, 1 (1954); РЖХим., 1956, 33398.
103. Charreyron, France-inds., 3, 31 (1956); РЖХим., 1958, 51191.
104. Торими, Chem. Ind. (Tokyo), 6, 644 (1955); РЖХим., 1957, 68790.
105. H. Osmolsky, Przem. chem., 9, 142 (1953).
106. R. J. Sluis, Chem. Ocurrent, 54, № 1753, 324 (1954); РЖХим., 1956, 33540.
107. G. Spielberger, B. Brüning, Пат. ФРГ 969234 (1958); РЖХим., 1959, 61731.
108. V. J. Aleam, R. N. Manzanares, Rev. cienc. apl. 8, № 3, 234 (1954).
109. G. G. Joris, Ам. пат. 2776999 (1957); РЖХим., 1959, 61732.
110. G. G. Joris, Канад. пат. 498027 и 498028 (1953); РЖХим., 1953, 2840.
111. G. G. Joris, Ам. пат. 2681936 (1954); РЖХим., 1956, 7800.
112. G. G. Joris, Ам. пат. 2577768 (1951); С. А., 46, 7121 (1952).
113. Англ. пат. 701298 (1953); РЖХим., 1956, 17181.
114. О. А. Колмаков, Н. А. Голицина, И. С. Измайлова, Э. А. Кулев, Труды по хим. и техн. (Горький), 1958, в. 3, 693.
115. Англ. пат. 665897 (1952); С. А., 46, 10201 (1952).
116. E. J. Logand, J. E. Reese, Англ. пат. 676772 (1952); С. А., 47, 3877 (1953).
117. E. Brüning и др., Канд. пат. 507176 (1954); РЖХим., 1956, 23494.
118. Табэ, Ясима, Япон. пат. 2372 (1955); РЖХим., 1958, 72612.
119. G. M. Calhoun, J. E. Reese, Пат. ФРГ 924449 (1954); РЖХим., 1957, 58632.
120. E. Brüning и др., Пат. ФРГ 889443 (1953); РЖХим., 1955, 15084.
121. E. Brüning, G. Spielberger, Ам. пат. 2655545 (1953); РЖХим., 1955, 58515.
122. Австрал. пат. 175572 (1953); С., 125, 7980 (1954).
123. J. C. Conner, A. D. Lohr, Ам. пат. 2632774 (1953); С. А., 48, 3392 (1954).
124. J. C. Conner, Ам. пат. 2632026 (1953); РЖХим., 1955, 30057.
125. J. C. Conner, A. D. Lohr, Канад. пат. 510517 (1955); РЖХим., 1957, 28193.
126. Австр. пат. 180266 (1954); РЖХим., 1957, 24422.
127. M. Mosnier, A. Fourquet, Франц. пат. 1036335 (1953); РЖХим., 1958, 74881.
128. К. Н. Вернейс, Англ. пат. 760367 (1956); РЖХим., 1959, 35943.
129. Франц. пат. 1095643 (1956); РЖХим., 1957, 20586.
130. J. Scriabine, Канад. пат. 515794 (1955); РЖХим., 1957, 5758.
131. Z. Leszczynski, Przem. chem., 37, 30 (1958).
132. Англ. пат. 714545 (1954); РЖХим., 1956, 17182.
133. G. P. Armstrong, R. H. Hall, D. C. Quin, J. Chem. Soc., 1950, 666.
134. Ян Жэнь-Чжун, Гаофэньцза Тунсюнь, 1, 119 (1957); РЖХим., 1958, 73976, 73976.
135. W. Celler, Przem. chem., 13, 701 (1957).
136. G. R. Armstrong и др., Англ. пат. 630286 (1949); С. А., 44, 4489 (1950).
137. R. H. Hall, D. C. Quin, Англ. пат. 610293 (1948); С. А., 43, 3459 (1949).
138. R. H. Hall, D. C. Quin, Ам. пат. 2547938 (1951); С. А., 45, 8042 (1951).
139. G. P. Armstrong и др., Ам. пат. 2632772 и 2632773 (1953); РЖХим., 1953, 9632.
140. Англ. пат. 681990 (1952); С. А., 48, 4585 (1954).

141. G. P. Armstrong, R. H. Hall, D. C. Quin, *Nature*, **164**, 834 (1949).
142. Цуцуми, Одайра, Аракава, Каваи, *J. Fuel Soc., Japan*, **35**, 518 (1956); РЖХим., **1957**, 57453.
143. Y. Tsunoda, K. Matsumoto, *Tokai Technol. J.*, **17**, 17 (1956).
144. Франц. пат. 1111244 (1956); РЖХим., **1958**, 51240.
145. Англ. пат. 721240 (1955); РЖХим., **1958**, 61867.
146. G. G. Joris, Ам. пат. 2169509 (1952); С. А., **47**, 10553 (1953).
147. G. G. Joris, Ам. пат. 2621213 (1952); С. А., **47**, 9359 (1953).
148. E. O. Erkko, R. S. George, Канад. пат. 502342 (1954); РЖХим., **1956**, 20372.
149. H. Hock, H. Knorr, *J. pr. Chem.*, **6**, 120 (1958).
150. G. G. Joris, Канад. пат. 508505 (1954); РЖХим., **1956**, 10754.
151. E. Rindtorff, K. Schmitt, Швед. пат. 140188 (1953); РЖХим., **1956**, 37210.
152. E. Rindtorff, K. Schmitt, Швед. пат. 145741 (1954); РЖХим., **1956**, 66217.
153. Франц. пат. 1062687 (1954); РЖХим., **1956**, 48307.
154. G. P. Armstrong и др. Англ. пат. 660047 (1953); РЖХим., **1956**, 17180.
155. E. Rindtorff, K. Schmitt, Пат. ГДР 12382 (1956); РЖХим., **1958**, 26112; Пат. ФРГ 969206 (1958); РЖХим., **1959**, 50591.
156. J. P. Fortuin, H. J. Waterman, *Chem. Engng. Sci.*, **2**, 182 (1953).
157. Y. Tsunoda, K. Matsumoto, *Tokai Technol. J.*, **16**, 22 (1956); РЖХим., **1958**, 2156.
158. Франц. пат. 1065667 (1954); РЖХим., **1956**, 59340.
159. G. G. Joris, Ам. пат. 2629744 (1953); РЖХим., **1955**, 41329.
160. G. G. Joris, Канад. пат. 509870 (1955); РЖХим., **1956**, 62775.
161. Франц. пат. 1065666 (1954); РЖХим., **1956**, 1815.
162. Англ. пат. 719894 (1954); РЖХим., **1956**, 69565.
163. G. P. Armstrong и др., Пат. ФРГ 899501 (1953); РЖХим., **1957**, 13148.
164. Австр. пат. 157098 (1954); РЖХим., **1955**, 32888; Япон. пат. 7508 (1955); РЖХим., **1959**, 43321.
165. Франц. пат. 1070051 (1954); РЖХим., **1956**, 10755.
166. Англ. пат. 719885 (1954); РЖХим., **1956**, 59339.
167. A. P. Lien, Ам. пат. 2499515 (1950); С. А., **44**, 5908 (1950).
168. Индийск. пат. 48844 (1954); РЖХим., **1955**, 47210.
169. W. R. Haffele, G. W. Haeghe, S. A. Ballard, Франц. пат. 1071963 (1954); РЖХим., **1956**, 62659.
170. W. Fuchs, K. Schmitt, E. Sander, *Ber.*, **90**, 1309 (1957).
171. Томита, *Tokai Technol. J.*, **17**, 41 (1955); РЖХим., **1959**, 28440.
172. Ямада, Като, *Tokai Technol. J.*, **17**, 12 (1956); РЖХим., **1957**, 37568.
173. Мията, *Chem. Ind. (Tokyo)*, **6**, 651 (1955); РЖХим., **1958**, 74815.
174. Ямада, Като, *Tokai Technol. J.*, **16**, 19 (1955); РЖХим., **1957**, 30553.
175. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, *ДАН*, **59**, 95 (1918).
176. О. А. Колмаков, Б. А. Редошкин, В. А. Шущунов, *Труды по хим. и техн. (Горький)*, **1958**, в. 3, 476.
177. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, *Труды НИИ спиртов*, **1958**, в. 1, 223.
178. E. G. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2076.
179. Англ. пат. 712264 (1954); РЖХим., **1957**, 16790.
180. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Ю. Н. Терентьева, *Уч. зап. БГУ*, **1958**, в. 42, 127.
181. E. J. Vandenberg, Канад. пат. 510359 (1955); РЖХим., **1958**, 29774.
182. Франц. пат. 1030020 (1953); РЖХим., **1956**, 12656.
183. H. K. Wart, R. T. Keen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 943 (1959).
- 183a. E. Hawkins, D. Quin, F. Saib, Англ. пат. 641250 (1950); С. А., **45**, 8042 (1951).
184. Франц. пат. 1096345 (1955); РЖХим., **1957**, 2134.
185. H. G. Кёппеске, H. Кнорел, *J. pr. chem.*, **4**, 12 (1957).
186. Асанги, Мудзутани, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. Sec.*, **59**, 690 (1956); РЖХим., **1957**, 54345.
187. Англ. пат. 736821 (1955); РЖХим., **1957**, 42380.
188. В. Г. Толанд, Е. Л. Нимер, IV Международный нефтяной конгресс, Гостоптехиздат, **1956**, стр. 41.
189. E. J. Logand, E. I. Edward, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4035 (1955).
190. D. T. Moury, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1050 (1945).
191. E. D. Bergman, C. Resnik, *J. Org. Chem.*, **17**, 1291 (1952).
192. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, *ЖОХ*, **27**, 3349 (1957).
193. К. В. Харичков, *ЖРФХО*, **41**, 345 (1909).
194. J. Helberger, A. Rebay, H. Fettback, *Ber.*, **72**, 1643 (1939).
195. Якко, Хукки, *Suomalaisen Fiedsakatemi Tinituksia, All.*, № 44, 757 (1952); см. **22**.
196. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, *ЖОХ*, **28**, 2547 (1958).
197. G. S. Serif, C. F. Hunt, A. N. Borns, *Can. J. chem.*, **31**, 1229 (1953).
198. J. L. Ynfiesta, J. Alean, N. Dopez-Manzanarez, *An. Real. Soc. esp. fis. quim.*, **50 B**, 229 (1954); С. А., **49**, 3877 (1955).
199. Н. J. Енос, Ам. пат. 2751418 (1956); РЖХим., **1958**, 26111.
200. M. Ymoto, Huang Ching-Jun, A. Adati, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sec.*, **57**, No 6, 458 (1957).

201. J. Aleman, J. L. Infiesta, C. Garcia-Blairzy, An. Real. Soc. esp., fis. quim., **53**, 453 (1957); РЖХим., **1958**, 32409.
202. Одайра, Тории, Ямамото, Цуцуми, J. Chem. Soc. Japan. Indust. Chem. Sec., **59**, 722 (1956); РЖХим., **1957**, 54346.
203. Ямамото, Хата, J. Chem. Soc. Japan, Industr., Chem. Sec., **61**, 1217 (1958).
204. A. J. Harding, A. W. Taylor, Англ. пат. 784681 (1957); РЖХим., **1959**, 35941.
205. А. В. Топчиев, И. Ф. Баев, Л. А. Морозов, ДАН, **118**, 306 (1958).
206. С. В. Завгородний, О. В. Сигов, И. Ф. Баев, ЖОХ, **28**, 1279 (1958).
207. С. В. Завгородний, Сборник трудов Воронежского отд. Менделеевского о-ва, 1957, в. 1, 53 С. В. Завгородний, И. Н. Новиков, Изв. В. Ш. химия и химич. техн., **3**, в. 5, 863 (1960).
208. J. C. Сонпег, Канад. пат. 510518 (1955); РЖХим., **1957**, 5757.
209. Б. Д. Кружалов, В. В. Федорова, Хим. наука и пром., **3**, 687 (1958).
210. E. G. Hawkins, D. C. Quin, F. Salt, Пат. ФРГ 870853 (1953); РЖХим., **1956**, 1836.
211. E. C. Hawkins, D. C. Quin, F. E. Salt, Ам. пат. 2715646 (1955); РЖХим., **1956**, 79265.
212. Англ. пат. 727498 (1955); РЖХим., **1957**, 45693.
213. E. G. Hawkins, D. C. Quin, F. E. Salt, Канад. пат. 515704 (1955); РЖХим., **1957**, в. 1, 53 С. В. Завгородний, И. Н. Новиков, Изв. ВШ, химия и химич. техн., **3**, в. 5, 863 (1960).
214. J. L. Greene, H. J. Hagemeier, Ам. пат. 2820064 (1958); РЖХим., **1959**, 83188.
215. Цуцуми, Одайра, Тории, J. Fuel Soc., Japan, **35**, 32 (1956); РЖХим., **1957**, 26755.
216. D. P. Young, Англ. пат. 743736 (1956); РЖХим., **1959**, 16422.
217. D. J. Jacobs, Англ. пат. 743740 (1956); РЖХим., **1958**, 71700.
218. М. С. Эвентова, А. В. Машкина, Вестник МГУ, 1957, № 1, 159.
219. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, Г. Н. Никульская, Вестник МГУ, 1957, № 3, 181.
220. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов, Труды НИИ спиртов, 1958, в. 1, 146.
221. J. E. Wieklatz, Ам. пат. 2680138 (1954); РЖХим., **1956**, 26744.
222. Цуцуми, Одайра, J. Fuel, Soc. Japan, **36**, 535 (1957); РЖХим., **1958**, 32410.
223. С. В. Завгородний, Л. С. Шевцова, ЖОХ, **28**, 2668 (1958).
224. Л. С. Шевцова, Труды ВГУ, **40**, 24 (1957).
225. С. В. Завгородний, В. Л. Завгородняя, ДАН, **129**, 113 (1959).
226. Ямада, Мацумото, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **60**, 85 (1957); РЖХим., **1958**, 4535.
227. Ямада, Мацумото, Tokai Technol., J., **16**, 23 (1958); РЖХим., **1955**, 19019.
228. В. В. Федорова, П. Г. Сергеев, ЖОХ, **28**, 2552 (1958).
229. F. Seidel, M. Schulze, H. Baltz, Пат. ГДР 12239 (1956); РЖХим., **1958**, 33453.
230. F. Seidel, M. Schulze, H. Baltz, J. pr. chem., **3**, 278 (1956).
231. Р. Н. Волков, С. В. Завгородний, ЖОХ, **29**, 3672 (1959).
232. A. F. Shepard, Ам. пат. 2790010 (1957); РЖХим., **1958**, 82616.
233. И. П. Лосев, Хим. наука и пром., **1**, 108 (1956).
234. Р. Н. Волков, НД Высшей школы, **2**, 311 (1959).
235. G. J. Jong, Швед. пат. 146221 (1954); РЖХим., **1956**, 40852.
236. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, 1957, Научн. зап. Львов. Полит. Инст., в. 62, 33.
237. Такаса, Япон. пат. 4228 (1955); РЖХим., **1957**, 28188.
238. M. Yokoyama, Y. Urago, Res. Repts Kodakuin Univ., 1956, № 3, 31.
239. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова, И. М. Ларина, Вестник МГУ, 1957, № 2, 209.
240. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова, Вестник МГУ, 1957, № 3, 185.
241. Т. И. Юрженко, К. К. Григорьева, Н. В. Арефьева, М. Р. Виленская, ДАН, **118**, 970 (1958).
242. П. М. Кузнецов, П. Г. Иванов, Труды Ставропольского пединститута, 1958, в. 11, 159 и 167.
243. H. Wieland, J. Maier, Ber., **63**, 1205 (1931).
244. K. Ziegler, L. Ewald, A. Seib, Ann., **504**, 182 (1933).
245. H. Hock, F. Depke, G. Naue, Ber., **83**, 238 (1950).
246. W. Triebs, R. Schöllner, Ber., **91**, 2282 (1958).
247. М. С. Эвентова, П. П. Баранов, М. В. Чистякова, Е. А. Миронов, Вестник МГУ, 1955, № 8, 77.
248. М. С. Эвентова, М. В. Чистякова, Вестник МГУ, 1954, № 5, 91.
249. W. Webster, D. C. Quin, Канад. пат. 495916 (1953); РЖХим., **1954**, 48976.
250. W. Webster, D. C. Quin, Канад. пат. 506773 (1954); РЖХим., **1955**, 50207.
251. Швейц. пат. 285772 (1953); РЖХим., **1955**, 10458.
252. E. J. Logand, J. E. Keese, Ам. пат. 2757207 (1956); РЖХим., **1958**, 78635.
253. H. Hock, F. Depke, Ber., **83**, 327 (1950).
254. H. Hock, S. Lang, Ber., **75**, 302 (1942).
255. H. Hock, W. Susemihle, Ber., **66**, 61 (1933).
256. С. Медведев, А. Подъяпольская, ЖФХ, **13**, 716 (1939).

257. M. Hartmann, M. Seibert, *Helv. chim. Acta*, **15**, 1930 (1932).
258. И. И. Чижевская, Э. Б. Идельчик, *ЖОХ*, **27**, 83 (1957).
259. R. Heise, Пат. ФРГ 955498 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 44226.
260. R. Heise, Пат. ФРГ 958835 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 44227.
261. H. Hock, S. Lang, G. Knauel, *Ber.*, **83**, 227 (1950).
262. R. Griegee, H. Zogel, *Ber.*, **84**, 215, (1951).
263. N. Yeomans, D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2288.
264. R. Griegee, H. Dietrich, *Lieb. Ann.*, **560**, 135 (1948).
265. H. E. Holmquist, H. S. Rothrock, C. W. Theobald, B. E. Englund, *J. Am. chem. Soc.*, **78**, 5339 (1956).
266. K. Bauer, H. Simonis, Пат. ФРГ 956949 (1957); *РЖХим.*, **1958**, 37137.
267. W. S. Emerson, Ам. пат. 2773906 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 78836.
268. M. Kosmin, W. S. Emerson, Ам. пат. 2447414 (1948); *С. А.*, **42**, 8825 (1948).
269. С. В. Завгородний, В. И. Сидельникова, *ДАН*, **118**, 96 (1958).
270. H. Hock, S. Lang, *Ber.*, **75**, 1051 (1942).
271. W. Webster, D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4785.
272. W. Webster, D. P. Young, Англ. пат. 770006 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 35942.
273. W. Traibs, E. Heyner, *Ber.*, **90**, 2285 (1957).
274. H. Hock, S. Lang, *Ber.*, **76**, 1130 (1943).
275. W. Traibs, J. Thörmer, *Ber.*, **90**, 94 (1957).
276. A. Rieche, E. Schmitz, *Ber.*, **90**, 1082 (1957).
277. A. Rieche, E. Schmitz, *Ber.*, **90**, 1094 (1957).
278. A. Rieche, E. Schmitz, *Ber.*, **90**, 1225 (1957).
279. W. Traibs, F. Mann, *Ber.*, **91**, 1910 (1958).
280. L. Velluz, G. Annard, J. Martel, J. Warman, *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, № 7, 879.
281. G. O. Schonck, K. Gollick, O. A. Neumüller, *Lieb. Ann.*, **603**, 46, (1957).
282. В. Г. Вахтин, С. В. Завгородний, *ЖОХ*, **30**, 109 (1960).
283. J. C. Conner, Ам. пат. 2719864 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 78154.
284. В. Н. М. Thompson, Англ. пат. 770623 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 32394.
285. Австр. пат. 162267 (1955); *РЖХим.*, **1956**, 20378.
286. П. Г. Сергеев, А. М. Сладков, *ЖОХ*, **28**, 244 (1958).
287. М. А. Габез, Ам. пат. 2829156 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 83194.
288. A. G. Davies, R. Feld, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 665.
289. Франц. пат. 1097121 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 24423.
290. A. F. Bicke, H. R. Gersmann, *Proc. Chem. Soc.*, **1957**, 231.
291. Фудзисаки, *J. Chem. Soc. Japan, Chem. Sec.*, **77**, 869 (1956).
292. K. Adler, M. Günzl-Schumacher, *Ber.*, **92**, 822 (1959).
293. М. Е. Ней, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2753.
294. D. Cattapan, G. Larini, E. Novara, *Chimica industria*, **39**, 265. (1957).
295. H. Hock, H. Kropf, *Ber.*, **88**, 1546 (1955).
296. O. Wichterle, P. Cepelin, *Chem. Listy*, **50**, 1474 (1956).
297. J. C. Conner, Ам. пат. 2718530 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 64505.
298. N. Ohta, T. Tezuka, *Repts Govt. chem. Indust. Res. Inst. Tokyo*, **51**, 249 (1956).
299. C. Walling, S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6032 (1955).
300. Ам. пат. 2706708 (1955); *РЖХим.*, **1956**, 52119.
301. T. Bewley, M. D. Cooke, Канад. пат. 514333 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 5755.
302. C. W. Smith, Ам. пат. 2735871 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 58633.
303. M. N. Mosnier, Швед. пат. 153091 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 8920.
304. N. Y. Barthelson, Франц. пат. 1111250 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 78145.
305. W. Webster, В. Н. Thompson, Англ. пат. 761152 (1956); *РЖХим.*, **1959**, 35944.
306. Швейц. пат. 313373 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 37138.
307. H. Hock, H. Kropf, *Angew. Chem.*, **69**, 313 (1957).
308. Т. И. Сороко, Автореферат канд. диссертации, АН БССР, 1953.
309. Гао Бао-Юань, Чжэн Пин, Гаофэньцза Тунсюнь, **1**, 173 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 4642.
310. Н. Черножуков, С. Крейн, *Нефт. хоз.*, **10**, 242 (1932); *Окисляемость минеральных масел*, Гостоптехиздат, 1955.
311. R. Larsen, R. Thorpe, E. Armfield, *Ind. Eng. chem.*, **34**, 183 (1942).
312. P. George, A. Robertson, *J. Inst. Petr.*, **32**, 400 (1946).
313. А. Н. Бах, *Избранные труды*, Изд. АН СССР, 1950, стр. 144.
314. Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд. АН СССР, 1954.
315. F. Haber, J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, **A147**, 322 (1934).
316. M. S. Karasch, *J. Chem. Soc.*, **65**, 15 (1943).
317. R. Arndt, D. H. Horn, *S. Afric. Industr. chem.*, **11**, 136 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 26033.
318. Н. И. Мицкевич, Т. И. Сироко, Б. В. Ерофеев, *ДАН*, **115**, 103 (1957).
319. О. А. Колмаков, Г. А. Разуваев, Б. А. Редашкин, В. А. Шушунов, *Труды по хим. и техн. (Горький)*, 1958, в. 1, 36.
320. C. E. Booser, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. chem. Soc.*, **77**, 3233 (1955).

321. G. S. Hammond, C. E. Booser, C. E. Hamilton, J. H. Sen, J. Am. Chem. Soc., 77, 3238 (1955).
322. D. Berhard, L. Bateman, E. R. Cole, J. T. Cunneen, Chem. a. Ind., 1958, № 29, 918.
323. К. И. Иванов, Е. Д. Вилинская, ДАН, 121, 107 (1958).
324. С. Р. Сергиенко, Н. Я. Черняк, ДАН, 113, 358 (1957).
325. J. W. Fordham, H. Z. Williams, J. Am. Chem. Soc., 72, 4465 (1950).
326. A. Robertson, W. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 1578.
327. A. Farkas, E. Passaglia, J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).
328. V. Stannet, R. Mersobian, там же, 72, 4125 (1950).
329. G. H. Twigg, Discus. Faraday Soc., 14, 240 (1953).
330. L. Batemann, H. Hughes, J. Chem. Soc., 1952, 4594.
331. W. Kern, H. Willersinn, Makromol. chem., 15, 1, (1955).
332. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. chem., 15, 753 (1950).
333. S. Jamada, J. chem. Soc., Japan, Industr. chem. Sec., 60, 65 (1958).
334. Р. В. Кучер, А. И. Юрженко, Коллоид. ж., 18, 555 (1956).
335. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, Труды по хим. и техн., (Горький), 1958, в. 1, 50.
336. В. А. Шушунов, Ю. А. Шляпников, А. А. Квасов, там же, 1953, в. 1, 181.
337. В. А. Шушунов, В. А. Щенникова, И. В. Волков, там же. 1958, в. 1, 55.
338. С. Д. Разумовский, С. С. Медведев, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 973.
339. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, Труды по хим. и техн. (Горький), 1959, в. 1, 29.
340. Ю. А. Шляпников, В. А. Шушунов, там же, 1959, в. 1, 13.
341. В. А. Яблоков, В. А. Шушунов, О. А. Колмаков, там же, 1959, в. 1, 24.
342. Франц. пат. 1082386 (1954); РЖХим., 1956, 48285.
343. E. G. Hawkins, D. C. Qium, F. E. Salt, Канад. пат. 504446 (1954); РЖХим., 1955, 38511.
344. G. P. Armstrong, T. Bewley, R. H. Smith, Швед. пат. 149654 (1955); РЖХим., 1956, 48287.
345. Швейц. пат. 294336 (1954); РЖХим., 1956, 44476.
346. G. J. Roy, Канад. пат. 507625 (1954); РЖХим., 1956, 52116.
347. Финск. пат. 27853 (1955); РЖХим., 1957, 52387.
348. A. Teichert, Z. Leszczynski, H. Rodoniewicz, Przem. chem., 37, 98 (1958).
349. E. Rindorff, K. Schmitt, H. Sodomann, Пат. ФРГ 944013 (1956); РЖХим., 1957, 55519.
350. D. H. Hey, C. J. Sterling, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 1957, 1054.
351. Австр. пат. 151662 (1953); РЖХим., 1954, 29705.
352. L. J. Filar, M. A. Taves, Ам. пат. 2663735 (1953); РЖХим., 1955, 1150.
353. L. J. Filar, M. A. Taves, Англ. пат. 684039 (1952); С. А., 48, 2773 (1954).
354. D. P. Jong, Канад. пат. 523940 (1956); РЖХим., 1957, 58630.
355. Франц. пат. 1109258 (1956); РЖХим., 1958, 58355.
356. T. Bewley, Англ. пат. 748287 (1956); РЖХим., 1959, 61727.
357. M. S. Cooke, D. J. G. Long, Англ. пат. 802524 (1958); РЖХим., 1959, 72220.
358. D. L. H. Jacobs, Ам. пат. 2785205 (1957); РЖХим., 1959, 75719.
359. G. J. Jong, Канад. пат. 517424 (1955) РЖХим., 1957, 38881.
360. G. P. Armstrong, M. D. Cooke, Англ. пат. 754110 (1956); РЖХим., 1959, 20440.
361. G. J. Jong, Канад. пат. 516590 (1955); РЖХим., 1958, 15455.
362. T. Bewley, P. Z. Braumwuche, B. E. Bowen и др., J. Chem. Soc., 1958, 2066.
363. H. K. Nienwentuis, Chem. Week, 72, 30 (1953).
364. Франц. пат. 1111249 (1956); РЖХим., 1957, 55518.
365. Софуэ, Морохаси, Ямада, Като, Япон. пат. 6514 (1956); РЖХим., 1959, 35639.
366. J. P. Fortuin, H. J. Waltermann, Канад. пат. 489634 (1953); РЖХим., 1955, 32890.
367. J. P. Fortuin, H. J. Waltermann, Ам. пат. 2671809 (1954); РЖХим., 1956, 44477.
368. E. J. Vandenberg, Англ. пат. 676771 (1952); С. А., 47, 3878 (1953).
369. E. J. Vandenberg, Пат. ФРГ, 945451 (1956); РЖХим., 1958, 15456.
370. G. G. Joris, Ам. пат. 2626281 (1953); РЖХим., 1953, 970.
371. L. J. Filar, Ам. пат. 2744143 (1956); РЖХим., 1958, 78631.
372. J. C. Connor, K. C. Langhlin и др. Швед. пат. 143703 (1954); РЖХим., 1956, 48286.
373. H. Sobue, S. Fukuhara, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 58, 265 (1955).
374. L. J. Filar, Ам. пат. 2683751 (1954); РЖХим., 1955, 47208.
375. L. J. Filar, Канад. пат. 501291 (1954); РЖХим., 1956, 17172.
376. J. Scriabine, Франц. пат. 1049453 (1953); РЖХим., 1956, 1819.
377. Англ. пат. 717406 (1954); РЖХим., 1956, 40845.
378. Австр. пат. 156558 (1954); РЖХим., 1956, 20374.
379. Австрал. пат. 155093 (1954); РЖХим., 1956, 17175.
380. B. V. Aller, R. H. Hall, R. N. Lacey, Англ. пат. 629429 (1949); С. А., 44, 5908 (1950).

381. D. J. Jacobs, Канад. пат. 504448 (1954); РЖХим., 1955, 24755.
382. T. Bewley и др., Пат. ФРГ 925777 (1955); РЖХим., 1956, 59336.
383. M. M. Mosnier, E. V. Achard, Франц. пат. 1037193 (1953); РЖХим., 1955, 44263.
384. Индийск. пат. 47509 (1953); РЖХим., 1955, 10439.
385. Австр. пат. 156914 (1954); РЖХим., 1956, 7799.
386. G. J. Roy, Пат. ФРГ 930637 (1955); РЖХим., 1956, 66200.
387. Англ. пат. 708602 (1954); РЖХим., 1956, 10756.
388. J. Scriabine, Канад. пат. 491751 (1953); РЖХим., 1955, 10438.
389. E. J. Vandenberg, Канад. пат. 502343 (1954); РЖХим., 1956, 20373.
390. О. А. Колмаков, И. А. Мясникова, М. А. Баренбаум, Н. А. Голицына, И. С. Измайлова, Труды по хим. и техн. (Горький), 1958 в. 3, 701.
391. R. T. Adams, J. C. Butler, C. D. Heaton, Франц. пат. 1076392 (1954); РЖХим., 1956, 20376.
392. G. P. Armstrong и др., Франц. пат. 1071615 (1954); РЖХим., 1956, 44473.
393. M. Mainson, M. Fenoglio, A. Rasoud, Франц. пат. 1107661 (1957); РЖХим., 1957, 67198.
394. J. R. B. Ellis, Ам. пат. 2722506 (1955); РЖХим., 1958, 71696.
395. T. Bewley, M. D. Cooke, Англ. пат. 745343 (1956); РЖХим., 1959, 50588.
396. H. M. Lavender, J. R. Ellis, Ам. пат. 2679535 (1954); РЖХим., 1956, 48288.
397. Франц. пат. 1068799 (1954); РЖХим., 1956, 17173.
398. T. Bewley, Ам. пат. 2727074 (1955); РЖХим., 1956, 79262.
399. T. Bewley, Ам. пат. 2663743 (1953); РЖХим., 1955, 12655.
400. Швейц. пат. 288171 (1953); РЖХим., 1956, 17174.
401. G. P. Armstrong, F. J. Bellinger, T. Bewley, P. L. Braumwyche, F. J. Wilkins, G. W. Jackson, Швед. пат. 144559 (1954); РЖХим., 1956, 40843.
402. Австр. пат. 164220 (1955); РЖХим., 1956, 69567.
403. G. P. Armstrong, T. Bewley, M. D. Cooke, Ам. пат. 2720549, 2728793 и 2728795 (1955); РЖХим., 1956, 72813.
404. G. P. Armstrong, T. Bewley, M. D. Cooke, Канад. пат. 507549 (1954); РЖХим., 1956, 7801.
405. D. H. Sheffield, Ам. пат. 2744144 (1956); РЖХим., 1959, 32391.
406. Швейц. пат. 291810 (1953); РЖХим., 1954, 45523.
407. E. Rindorff, K. Schmitt, Пат. ФРГ 1009192 (1957); РЖХим., 1958, 65309.
408. E. Vandenberg, Ам. пат. 2728796 (1956); РЖХим., 1956, 72815.
409. L. J. Filat, Ам. пат. 2728797 (1956); РЖХим., 1956, 72816.
410. J. D. Hutchinson, Ам. пат. 2736753 (1956); РЖХим., 1958, 33454.
411. B. H. M. Thomson, Англ. пат. 770622 (1957); РЖХим., 1959, 50592.
412. K. H. Berneis, Англ. пат. 754864 (1956); РЖХим., 1959, 61728.
413. D. J. H. Jacobs, Англ. пат. 748940 (1956); РЖХим., 1959, 61729.
414. D. J. H. Jacobs, B. H. M. Thomson, Канад. пат. 523941 (1955); РЖХим., 1957, 67197.
415. J. J. Jong, Канад. пат. 507253 (1954); РЖХим., 1955, 56444.
416. Индийск. пат. 50034 (1953); РЖХим., 1955, 17393.
417. G. H. Denison, J. E. Hanson, Канад. пат. 50659 (1955); РЖХим., 1956, 72819.
418. E. J. Lorand, Ам. пат. 2484841 (1949); С. А., 44, 5908 (1949).
419. E. J. Lorand, J. E. Reese, Ам. пат. 2491926 (1949); С. А., 44, 2558 (1950).
420. M. S. Kharasch, A. Fono, J. Org. Chem., 23, 324 (1958).
421. A. G. Davies, R. Feld, J. Chem. Soc., 1956, 4669.
422. A. Davies, R. Feld, Там же, 1956, 665.
423. D. C. Quin, Англ. пат. 792558 (1958); РЖХим., 1959, 35945.
424. J. J. Cadogan, D. H. Hey, N. A. Sanderson, J. Chem. Soc., 1958, 4498.
425. A. Keiche, E. Schmitz, E. Beyer, Ber., 91, 1942 (1958).
426. G. G. Joris, Ам. пат. 2769844 (1956); РЖХим., 1958, 51242.
427. A. Hock, H. Kropf, Ber., 91, 1681 (1958).
428. C. J. Korpics, J. R. Meadow, Trans. Konticky Acad. Sci., 16, 66 (1955).
429. Е. К. Варфоломеев, Укр. хим. журн., 23, 54 (1957).
430. Т. И. Юрженко, Г. Н. Громова, В. Б. Хапцев, ЖОХ, 16, 1505 (1946).
431. С. В. Завгородний, Вестн. Совнарх. Воронежск. эк. р-на, 8, 31 (1957).
432. H. M. Hutchinson, K. Stevenson, Англ. пат. 763106 (1956); РЖХим., 1959, 51761.
433. F. B. Jones, L. E. Coleman, J. Polymer. Sci., 28, 242 (1958).
434. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, ГНТИХЛ, Ленинград, 1957, стр. 257.
435. H. J. Hagemeyer, Ам. пат. 2772259 (1958); РЖХим., 1959, 37025.
436. G. Schröder, J. Polymer Sci., 31, 309 (1958).
437. W. B. Reynolds, J. E. Wienlatz, T. J. Kennedy, Ам. пат. 2668163 (1954); РЖХим., 1956, 23871.
438. J. Y. Offenbach, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 278 (1957).