

УДК 547.381 : 547.384

**ТЕХНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ
АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ**

Г. С. Миронов и М. И. Фарберов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	649
II. Методы синтеза α , β -ненасыщенных альдегидов ряда акролеина	650
III. Методы синтеза α , β -ненасыщенных кетонов	655

I. ВВЕДЕНИЕ

α , β -Ненасыщенные альдегиды ряда акролеина и кетоны представляют большой интерес как исходные продукты для получения полимеров и сополимеров с активной функциональной (карбонильной) группой. Кроме того, на их основе может быть получен ряд других мономеров и многочисленные продукты синтеза.

Акролеин уже стал важным техническим продуктом. На его основе разработаны промышленные методы синтеза аллилового спирта¹⁻⁴, глицерина⁵⁻⁷ и его производных⁸, акрилонитрила⁹⁻¹¹. Химии акролеина в последнее время уделяется большое внимание¹²⁻²⁰. В ФРГ усиленно работают над продуктами полимеризации самого акролеина^{21, 22}. Кроме того, уже сейчас значительное количество акролеина расходуется на производство метионина — вещества, добавка которого в корм домашней птицы ускоряет ее рост²³. В США фирмой Карбайд Кемикл Корпорейшн построена установка для получения ряда производных акролеина в промышленном масштабе^{24, 25}.

Метакролеин не нашел пока широкого применения как технический полупродукт ввиду его гораздо меньшей доступности, но потенциально использование его представляет интерес для химического синтеза. Из метакролеина, согласно литературным данным²⁶⁻³⁰, легко получить такие ценные для промышленности пластмасс вещества, как метакриловая кислота, металлический спирт и многоатомные спирты.

α , β -Ненасыщенные кетоны пока не приобрели большого промышленного значения, по-видимому, главным образом ввиду их относительно малой доступности. В литературе имеются сообщения³¹ о получении из поливинилкетонов лаков, небьющихся стекол, пластических масс и т. п. Из бесцветных мономеров получаются кристально чистые полимеры с замечательными оптическими свойствами³². Описаны многочисленные сополимеры метилвинилкетона³³⁻³⁵, метилизопропенилкетона³⁶⁻⁴⁴ и фенилвинилкетона^{45, 46}. Имеются указания⁴⁷, что сополимеры стирола с метилвинилкетоном или метилизопропенилкетоном после обработки фосфоновой кислотой обладают чрезвычайной термостойкостью и противостоят действию пламени. Каучуки, полученные эмульсионной сополимеризацией метилизопропенилкетона с дивинилом, по ряду свойств превосходят дивинилстирольные каучуки⁴⁸.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ АКРОЛЕИНОВОГО РЯДА

Технически приемлемые способы получения акролеина, а отсутствовали до 40-х годов, когда в Германии фирма ~~Шелл~~ разработала промышленный метод производства акролеина ~~альдольной~~ конденсацией формальдегида и ацетальдегида⁴⁹.

В 1946—1948 гг. в США фирма Шелл, Кемикл Корпорейшин разработала технический метод синтеза акролеина пиролизом диаллилового эфира⁵⁰, являющегося побочным продуктом при получении аллилового спирта из хлористого аллила⁵¹. Акролеин этим методом производили на установке мощностью ~9 т в месяц⁵⁰. Пиролиз проводили при 520° под давлением 2,1 atm. Выход акролеина в расчете на прореагировавший эфир составлял 86% при конверсии эфира за проход 90%. В настоящее время технического значения этот метод не имеет, так как аллиловый спирт экономически выгоднее получать из акролеина.

Перспективы промышленного использования акролеина особенно увеличились после того, как была установлена возможность получения акролеина с высоким выходом окислением пропилена. В настоящее время этот метод рассматривается как наиболее перспективный путь синтеза акролеина.

Параллельно усовершенствовались и методы получения метакролеина. В патентной литературе⁵² описывается получение метакролеина пиролизом ди- β -металлилового эфира при 500—570°, являющегося побочным продуктом при получении металлилового спирта щелочным гидролизом хлористого β -метилаллила⁵³. Выход метакролеина составляет 57—60%.

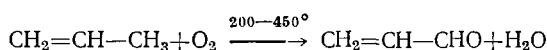
Сейчас разрабатываются методы получения метакролеина альдольной конденсацией формальдегида с пропионовым альдегидом и окислением изобутилена.

В последнее время показана техническая целесообразность получения метакролеина и других α -алкилакролеинов по реакции Манниха.

Таким образом, в настоящее время имеется несколько удобных способов получения α , β -ненасыщенных альдегидов акролеинового ряда. Технически целесообразными методами в зависимости от конкретных условий являются: метод окисления олефинов, метод альдольной конденсации и метод, основанный на реакции Манниха, которые ниже будут рассмотрены подробнее.

1. Получение α , β -ненасыщенных альдегидов прямым окислением олефинов

Как уже отмечалось ранее, прямое окисление пропилена за рубежом рассматривается как наиболее перспективный метод получения акролеина:



Подобным образом изобутилен может быть окислен до метакролеина:



В 1950 г. фирма Шелл Кемикл Корпорейшин соорудила опытную установку по каталитическому окислению пропилена в акролеин мощностью 2 т в месяц⁵⁴, а в конце 1959 г. этой фирмой былпущен

В 1958 г. в Италии на основе акролеина. В настоящее время в мире установка по производству акролеина; ее мощность оценивается в 13 620 т акролеина в год²². Аналогичный процесс разработан и доведен до стадии опытной установки фирмой Монтекатини (Италия)⁵⁵⁻⁵⁸.

Литературные данные об этом методе в основном сосредоточены в патентной литературе, и только в последние годы эти синтезы привлекли значительное внимание советских химиков, опубликовавших большое количество работ, посвященных выбору катализаторов и исследованию влияния различных факторов на ход процесса⁵⁹⁻⁹¹.

Процесс осуществляется при 200—450° и давлении, близком к атмосферному^{22, 92-94}. Отношение пропилена: кислород колеблется, по различным данным, от 2 : 1 до 30 : 1 (чаще применяются более низкие отношения). В качестве окислителя применяется воздух, а также смесь кислорода с углекислым газом или водяным паром. Парафиновые углеводороды не мешают процессу, так как они в этих условиях инертны⁹⁵. В некоторых патентах⁹⁶ их даже рекомендуется применять в качестве разбавителей.

Описано несколько типов катализаторов для окисления олефинов: окись меди на носителе²²; окись меди на носителе в присутствии селена²²; смеси различных металлов переменной валентности или их окислов⁹⁷⁻¹⁰⁵; селениты или теллуриты металлов, промотированные различными окислами¹⁰⁶⁻¹⁰⁸; молибдаты, хроматы, сульфаты, фосфомолибдаты, ванадаты, алюминаты, силикаты различных металлов (меди, висмута, кобальта и др.)^{59, 109-114}. Наибольшее применение находит окись меди²².

В качестве носителей применяют карбид кремния²², керамически связанные композиции из алюминия и кремния¹¹⁵, пемзу⁶⁴, окись алюминия²² и др. Отмечалось^{57, 58}, что процесс может быть с успехом осуществлен на катализаторе без специального носителя.

Основной побочной реакцией окисления пропилена в акролеин является образование углекислого газа и воды. Кроме того, образуются значительные количества формальдегида и ацетальдегида, а также окиси углерода, органических кислот, различных карбонильных соединений и относительно небольшие количества полимеров, которые могут дезактивировать катализатор.

Катализатор во время работы требует периодической регенерации. Уменьшение активности протекает по двум направлениям: снижение селективности и снижение производительности катализатора. Потеря селективности наблюдается вследствие изменения состава катализатора, а снижение производительности — в результате дезактивации активных центров каталитическими ядами или полимерами²². Регенерация поэтому также выполняется двумя методами: изменением рабочих условий (отношение реагентов и температуры), что приводит к изменению химического состава катализатора^{116, 117}, и выжиганием отложений при повышенной температуре (400—500°)¹¹⁸.

Сообщалось, что значительное улучшение выходов ненасыщенных альдегидов достигается при использовании галогенов в качестве промоторов, которые вводятся как таковые или в виде органических галоидных соединений. 0,02 об. % галогенопроизводного от общего количества газовой смеси, подвергаемой окислению, повышает селективность на 5—10%, а производительность катализатора на 30%⁸⁷. Добавление иода¹¹⁹⁻¹²¹ позволило существенно увеличить срок службы катализатора и получить конверсию пропилена за проход 78—82% при 70—79%-ном выходе акролеина. В отсутствие галогена для достижения большей селективности процесса необходимо работать при более низкой степени превращения за проход. По имеющимся данным, конверсия пропилена за проход в этом случае не должна превышать 10—25%⁹²⁻⁹⁴.

Добавление селена к медным катализаторам позволяет увеличить селективность и производительность катализатора Кружалова, Шестухина и Гарниша⁸⁵, роль которого заключается в том, что в результате хемосорбции он блокирует активные центры, катализирующие реакцию полного окисления пропилена, а при образовании акролеина участвует в акте передачи кислорода молекуле пропилена. Эти авторы сообщают, что при применении селена выход акролеина достигает 81—82% при конверсии пропилена за проход 90—95%. Рекомендуемая концентрация селена 0,008—0,12 мг на 1 л газовой смеси¹²². Таким образом, применение селена дает возможность работать без рецикла олефинов, однако вследствие высокой токсичности он должен быть почти полностью удален из реакционных газов. Это достигается, например, пропусканием газов через активированный уголь¹²³. В последние годы вместо селена рекомендуется применять серу, которая также увеличивает активность и срок службы катализатора, но не токсична¹²⁴.

Как уже отмечалось ранее, в аналогичных условиях при окислении изобутилена получается метакролеин. Выходы метакролеина достигают 73—78% при конверсии изобутилена до 33%^{84, 124—133}.

Окисление олефинов приводит к образованию сложной смеси продуктов. Поэтому разделение продуктов реакции и выделение ненасыщенных альдегидов в чистом виде представляют одну из основных трудностей в техническом оформлении процесса и требуют применения специальных методов. Этому вопросу посвящено большое количество патентов, основные из которых приведены в обзорах Шервуда^{22, 92—94}.

Таким образом, метод получения ненасыщенных альдегидов окислением олефинов очень перспективен для крупного производства, так как исходит из дешевого сырья. Существенным недостатком этого метода являются значительные технологические трудности в техническом оформлении процесса, особенно при разделении продуктов реакции.

2. Получение α, β-ненасыщенных альдегидов альдольной конденсацией формальдегида с алифатическими альдегидами

В 1950 г. Шульц и Вагнер опубликовали результаты исследований⁴⁹, которые привели к разработке первого промышленного синтеза акролеина, основанного на альдольной конденсации формальдегида и ацетальдегида. В 1940 г. в Германии этот метод был доведен до стадии опытной установки мощностью 1 т акролеина в месяц⁴⁹. В настоящее время там существует полупромышленная установка мощностью 10—20 т акролеина в месяц¹³⁴. В США акролеин этим методом с 1955 г. производит фирма Карбайд энд Карбон Кемикл Корпорейшн¹³⁵.

Синтез осуществляется по схеме:



В Германии процесс ведут в паровой фазе при 280—330° над крупнопористым силикагелем, содержащим 10% силиката натрия¹³⁴. Назначение последнего заключается в торможении образования смол. Чистый силикагель чрезвычайно активен, но его активность уже через 1 час падает до нуля вследствие почти полного осмоления. Катализатор, пропитанный силикатом натрия, работает без заметного снижения активности в течение 150 час., после чего его подвергают окислительной регенерации при 500—550° в струе водяного пара и воздуха.

В качестве катализаторов рекомендуется применять силикат магния, фосфат кальция, фосфат алюминия, окись алюминия⁴⁹, а также окиси цинка, тория и титана¹³⁶, ацетаты и хроматы свинца¹³⁷.

Выходы акролеина в расчете на прореагировавшие вещества при $300-325^{\circ}$ и времени контакта 7—8 сек. равны 72—75% на формальдегид и 79—82% на ацетальдегид (после потерь при выделении) при средней величине конверсии за проход 50—52% для формальдегида и 44—46% для ацетальдегида⁴⁹.

Побочными продуктами в этом процессе являются кротоновый альдегид (до 10%), метилформиат (до 3%), метиловый спирт (~6%), муравьиная кислота (3%) и небольшие количества газа, состоящего из CO_2 , CO и олефинов.

Выводы немецких исследователей подтверждаются в работе Дабагова и сотрудников¹³⁸. Обширные исследования этого метода синтеза акролеина проведены Малиновским и сотрудниками¹³⁹⁻¹⁴⁵. Этот метод привлекает также значительное внимание японских исследователей¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

Разделение продуктов реакции осуществляют методом ректификации по относительно простой технологической схеме¹³⁵. Продуктом является азеотропная смесь акролеина с водой (2,7—3,0% воды), которая после добавления 0,1% гидрохинона (или другого ингибитора) выдерживает хранение в течение нескольких лет.

Синтез метакролеина альдольной конденсацией формальдегида и пропионового альдегида проводят в паровой и жидкой фазах. Парофазный процесс аналогичен процессу получения акролеина и может осуществляться на тех же катализаторах и в тех же условиях^{137, 149-151}. Так, в одном из патентов¹⁵¹ указывается, что при проведении конденсации при $300-320^{\circ}$ над катализатором из активированного крупнопористого силикагеля, пропитанного фосфатами или силикатами щелочных металлов, метакролеин получают с почти количественным выходом. Однако, по данным Малиновского^{141, 149}, выходы метакролеина при парофазной конденсации не превышают 40—59%.

Процесс жидкофазной конденсации также проводят в присутствии различных катализаторов. Описано^{125, 152} получение метакролеина с выходом 84,5% проведением конденсации при 100° в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Конверсия пропионового альдегида составила всего 24,9%. В патенте¹⁵³ сообщается о получении метакролеина с хорошим выходом проведением конденсации при $20-30^{\circ}$ в присутствии углекислого натрия.

Альдольная конденсация формальдегида с другими альдегидами, имеющими не менее двух водородных атомов у атома углерода, находящегося в α -положении к карбонильной группе, приводит к получению высших α -алкилакролеинов с выходами до 59%^{141, 149, 151}.

Таким образом, метод получения α, β -ненасыщенных альдегидов альдольной конденсацией формальдегида и алифатических альдегидов, хотя и исходит из более дорогого сырья, чем окислительный процесс, благодаря более простому технологическому оформлению имеет определенное техническое значение.

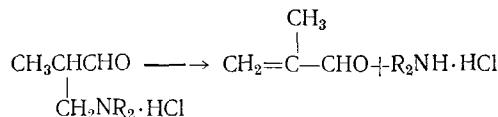
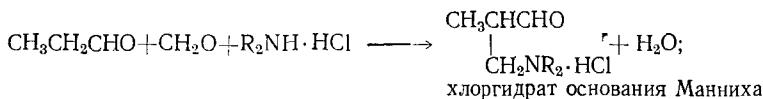
3. Получение α, β -ненасыщенных альдегидов на основе взаимодействия формальдегида с альдегидами по реакции Манниха

Большие возможности в выборе реагентов, разнообразие дальнейших превращений получающихся оснований Манниха и мягкие условия протекания сделали реакцию Манниха одним из важных методов современной органической химии^{154, 155}.

Исследователи реакции Манниха относительно давно показали, что эта реакция может быть использована для получения ненасыщенных соединений, в том числе карбонильных мономеров. Однако технического значения эта реакция долгое время не имела, по-видимому, главным образом ввиду плохой воспроизводимости. Впервые на возможность

получения таким путем α,β -ненасыщенных альдегидов, о котором говорилось в работе Манниха, Лессера и Силтена¹⁵⁶.

Синтез α,β -ненасыщенных альдегидов этим методом (например, синтез метакролеина) основывается на следующих реакциях:



Для получения ненасыщенных карбонильных соединений реакцию Манниха целесообразнее проводить с солями вторичных аминов. Применение аммиака и первичных аминов всегда приводит к протеканию нежелательных реакций, так как образующиеся основания Манниха, имеющие характер первичных или вторичных аминов, в свою очередь способны давать различные побочные продукты^{157—159}.

Начиная с 1939 г. появился ряд патентов^{160—164} и опубликованы некоторые работы^{165—167} по получению α,β -ненасыщенных альдегидов этим методом. Основным недостатком метода, препятствовавшим его внедрению в широкую практику, являлось то, что выходы ненасыщенных альдегидов, по данным разных авторов, колебались в очень широких пределах^{160, 161, 163, 164, 166, 167}, а продолжительность реакции составляла от 6 до 24 час^{165, 166}. Эти синтезы, как правило, проводили в условиях, далеких от оптимальных, и не были изучены с точки зрения условий, обеспечивающих высокий выход целевых продуктов.

Детальные исследования этого метода, осуществленные Фарберовым и сотрудниками^{168—173}, позволили устранить невоспроизводимость реакции Манниха и довести этот метод до стадии технического осуществления. Было показано, на примере синтеза метакролеина, что скорость реакции Манниха с алифатическими альдегидами в очень сильной степени зависит от pH среды. При значении pH 3—4, что обычно имеет место при смешении реагентов, взятых в эквимолекулярных соотношениях, реакция идет с достаточной скоростью лишь при 100—120°, что приводит к значительной полимеризации образовавшегося ненасыщенного альдегида. Регулирование значения pH в пределах 6—7 резко ускоряет реакцию и позволяет проводить ее при относительно невысоких температурах, что дает возможность получить выход продуктов, близкий к количественному. При значении pH 7 и 45° количественное превращение достигается за 20—30 мин. При нагревании продуктов реакции (без предварительного выделения основания Манниха) имеет место количественное выделение метакролеина в виде азеотропной смеси с водой. Чистый метакролеин легко выделяется азеотропной осушкой. Раствор соли амина после концентрирования может быть возвращен в процесс. Авторы описывают синтез метакролеина (выход 98,7% от теоретического), α -этилакролеина (97,9%) и α -изопропилакролеина (90%). Синтез метакролеина проверен на полу производственной установке; разработана принципиальная технологическая схема непрерывного процесса синтеза метакролеина.

Таким образом, на основе реакции Манниха возможно получение α,β -ненасыщенных альдегидов с выходами, близкими к количественным, в весьма мягких условиях и при очень простом аппаратурном оформлении. Для производства α,β -ненасыщенных альдегидов описываемым методом необходимо более дорогое сырье, чем для процесса, основан-

того на окись альдегидов, олефинов. Однако практически полная конверсия исходных альдегидов, за проход и количественные выходы α,β -ненасыщенных альдегидов, исключительная простота аппаратурного оформления при полном отсутствии побочных реакций делают этот процесс весьма рентабельным.

К достоинствам рассматриваемого метода относится также возможность получения ряда α,β -ненасыщенных альдегидов. Описаны синтезы метакролеина^{160–164, 166, 167}, α -этилакролеина^{160–163, 166, 167}, α -изопропилакролеина^{165–167}, α -пропилакролеина^{166, 167} α -бутилакролеина^{166, 167}, α -трет.-бутилакролеина¹⁶⁶, α -амилакролеина¹⁶⁵ и α -фенилакролеина¹⁶².

В последнее время Фарберовым и сотрудниками¹⁷⁴ показано, что этим методом с высокими выходами можно получать ранее недоступные 2,4-диенали. Таким образом расширена возможность применения реакции Манниха для синтеза ненасыщенных альдегидов.

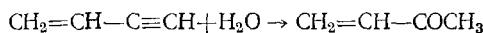
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

α,β -Ненасыщенные кетоны давно привлекают внимание исследователей. Еще в 1939 г. появилась обзорная статья Берлина¹⁷⁵ о методах синтеза винилкетонов. В настоящее время существует несколько методов получения α,β -ненасыщенных кетонов, имеющих техническое значение.

1. Получение α,β -ненасыщенных кетонов гидратацией винилацетиленовых углеводородов

Этот метод представляет технический интерес главным образом для синтеза метилвинилкетона.

Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон впервые была осуществлена Ньюэндом^{176, 177}, а затем подробно исследована Чурбаковым и Рязанцевым^{178, 179}.



Гидратацию осуществляют в кислой среде в присутствии солей ртути (главным образом сульфата) при температуре не выше 70–80°^{178, 179}. Во избежание восстановления двухвалентной ртути до одновалентной (неактивной) к реакционной смеси добавляют окислитель (например, сульфат трехвалентного железа), который переводит соль одновалентной ртути в активную соль двухвалентной ртути¹⁷⁸. Выход метилвинилкетона достигает 90% на прореагировавший и 77% на пропущенный винилацетилен^{178–180}. В патентной литературе^{180–182} описаны установки непрерывного действия для синтеза метилвинилкетона этим методом. В некоторых патентах^{183, 184} рекомендуется осуществлять полную гидратацию винилацетилена до ацетона в присутствии сульфата двухвалентной ртути с последующей дегидратацией его в метилвинилкетон. Основным недостатком этого метода синтеза метилвинилкетона является применение токсичных соединений ртути.

Относительно недавно появилось сообщение^{185, 186} о проведении гидратации винилацетилена в паровой фазе на катализаторах, не содержащих ртути. В качестве катализаторов использовались вольфрамат кадмия, кадмий—кальций фосфат, трехокись вольфрама и окись цинка. Наибольшей избирательностью по выходу метилвинилкетона обладают первые два катализатора. Реакцию проводили при 325–400°. Выход метилвинилкетона достигал 87% на прореагировавший винилацетилен при 31,8%-ной конверсии последнего. В качестве побочных продуктов образовывались димер метилвинилкетона (3–4%) и полимер винилацетилена (1–1,5%).

При гидратации изопропенилацетилена получают метилкетон с выходом до 91%¹⁸⁷⁻¹⁹⁰. Однако ввиду малой чистоты исходного изопропенилацетилена этот метод не может иметь технического значения.

Таким образом, техническое значение этот метод имеет только для синтеза метилвинилкетона.

2. Получение α , β -ненасыщенных кетонов альдольной конденсацией формальдегида с насыщенными кетонами

Этот метод аналогичен соответствующему методу синтеза α , β -ненасыщенных альдегидов и также осуществляется в паровой и жидкой фазах.

Парофазную конденсацию проводят при 250—450° и в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов применялись свинцово-цеолитовые катализаторы¹⁹¹; силикагель^{149, 192}; силикагель, пропитанный 1%-ными растворами NaOH, KOH или RbOH^{149, 192}; окись алюминия, содержащая окислы циркония, церия, тория, цинка и магния¹⁹³; промышленной марки КДС¹⁹⁴; Sd, Ca-фосфатный¹⁹⁴; окислы редких земель¹⁹⁴ и различные природные глины¹⁹⁴. Соотношение реагентов в процессе, по данным разных источников, колеблется от эквимолекулярного¹⁹⁴ до четырехкратного избытка ацетона¹⁹¹. Этим методом получены (в скобках указан выход): метилвинилкетон (40—99%)^{191, 192, 194}, метилизопропенилкетон (28—97%)^{191, 192}, α -изопропилвинилметилкетон (86,6%)¹⁹¹, α -этилвинилметилкетон (22,6%)¹⁹², фенилвинилкетон (77,5%)¹⁹¹ и др.

Основным недостатком этого метода является то, что получающиеся винилкетоны загрязнены формальдегидом, а также соединениями, которые получаются в результате различных побочных реакций, например, углеводородами, спиртами и смолами. Кроме того, винилкетоны, полученные парофазным методом, при полимеризации дают неустойчивые и невоспроизводимые результаты. Часто вместо бесцветных прозрачных твердых полимеров образуются окрашенные гели с разными включениями. Было найдено, что это происходит благодаря наличию трудноотделимых примесей¹⁹⁰.

Процесс жидкофазной конденсации приобрел в настоящее время гораздо большее значение, а для метилизопропенилкетона он реализован в промышленном масштабе³¹.

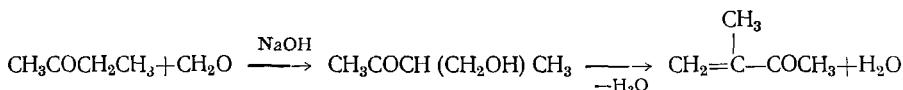


Альдольную конденсацию формальдегида с ацетоном проводят при pH 8,5—9,5 в водной или спиртовой среде. Общий выход метилвинилкетона при конденсации в водной среде составляет 10—18%^{195—198}. В других работах^{199, 200} сообщается, что при проведении реакции при большей величине соотношения ацетон:формальдегид (до 30:1) в водной среде достигается более высокий выход метилвинилкетона (до 50% от теоретического). В качестве катализатора применяют едкий натр, количество которого не должно превышать 0,5—0,8% от веса реакционной массы. Увеличение количества едкого натра приводит к образованию желтой вязкой нерастворимой в воде массы³². Из последних работ^{201—203}, посвященных исследованию влияния условий реакции на результат альдольной конденсации ацетона с формальдегидом, следует, что оптимальный выход γ -кетобутанола, а следовательно и метилвинилкетона (до 65% от теоретического), достигается, когда работают с избытком ацетона (четырехкратным) при 40—45° в спиртовой среде.

Конденсация формальдегида с ацетоном — реакция очень сложная. Характер конечных продуктов зависит от соотношения количеств формальдегида и ацетона, взятых для реакции. Побочными продуктами являются диацетоновый спирт (в количестве 4—5%), 2-оксибутен-1-он-3 (14—15%), диоксанилметилкетон (3—4%) и диоксанилизобутилкетон (10—11%)¹⁹⁶, а также смолообразные высокомолекулярные полимерные продукты енольной формы оксибутанона¹⁹¹.

Ввиду образования большого количества побочных продуктов и низких выходов метилвинилкетона этот метод не приобрел технического значения.

Более гладко получается метилизопропенилкетон:



Эта реакция была подробно изучена Штаудингером и Ритценхальтером²⁰⁴ и позднее Морганом, Мэгсоном и Пеппером³¹. Последние нашли, что при реакции формальдегида с метилэтилкетоном избыток формальдегида так же вреден, как и при взаимодействии его с ацетоном.

Лучшие выходы метилизопропенилкетона достигаются при следующем соотношении реагентов: 11 молей метилэтилкетона, 10 молей формальдегида и 0,02 моля NaOH. Реакционную смесь вначале подогревают до 50—60°, а в дальнейшем вследствие экзотермичности реакции непрерывно охлаждают до 20—25°. Вследствие того, что в процессе конденсации формальдегид под влиянием щелочи способен к реакции Канниццаро, необходимо все время добавлять щелочь, чтобы значение pH среды оставалось неизменным. Выход β-метил-γ-кетобутанола составляет 82,7 и 42% соответственно на прореагировавшие метилэтилкетон и формальдегид.

Полученный β-метил-γ-кетобутанол легко дегидратируется при отгонке в присутствии щавелевой кислоты с образованием метилизопропенилкетона^{31, 205}. Другие дегидратирующие средства (иод, бисульфат калия, хлористый цинк и др.) не рекомендуются для широкого использования, так как они ухудшают оптические свойства продукта полимеризации³¹. Выход метилизопропенилкетона составляет ~80%, считая на кетобутанол. Таким образом, оптимальный суммарный выход метилизопропенилкетона составляет ~66%, считая на метилэтилкетон, и ~33%, считая на формальдегид. Впоследствии выход метилизопропенилкетона на формальдегид был значительно улучшен (до 55%)²⁰⁶. В работах Рутовского с сотрудниками^{37–39} были найдены условия, позволяющие получать кетобутанол с выходом 87%, а по патентным данным²⁰⁵, разложение кетобутанола протекает с 95%-ным выходом метилизопропенилкетона.

В последнее время конденсацию рекомендуют проводить в присутствии триэтиламина (pH смеси 10,8—11,0) при соотношении метилэтилкетон : формальдегид, равном 30 : 1^{207, 208}. Реакция при 80° и давлении 3,2 at заканчивается в течение 16 мин. Дегидратация осуществлялась в присутствии 5%-ной водной фосфорной кислоты в дистилляционной колонне. Метилизопропенилкетон получается с выходом до 86,6% от теоретического в смеси с этилвинилкетоном (менее 8%) и следами винилизопропенилкетона.

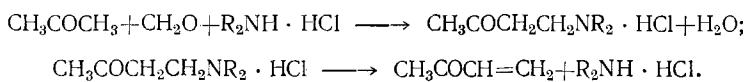
Жидкофазная конденсация формальдегида с жирноароматическими кетонами в присутствии щелочных или кислотных катализаторов приводит к отрицательным результатам¹⁷⁵. Однако относительно недавно появилось сообщение²⁰⁹ о получении α-фенилакрилофенона с 75%-ным

выходом при взаимодействии дезоксибензоина с ги-
лена в присутствии щелочи.

Таким образом, метод альдольной конденсации в жидкой фазе в настоящее время имеет некоторое техническое значение только для синтеза метилизопропенилкетона.

3. Получение α , β -ненасыщенных кетонов на основе взаимодействия формальдегида с насыщенными кетонами по реакции Манниха

Уже в работах Манниха^{210, 211} указывалось на возможность получения α , β -ненасыщенных кетонов на основе взаимодействия формальдегида, хлоргидрата вторичного амина и насыщенных кетонов с образованием хлоргидратов оснований Манниха и последующим разложением их на винилкетон и хлоргидрат вторичного амина. Синтез основывается на следующих реакциях (на примере синтеза метилванилкетона):



В последующие годы появилось несколько статей^{158, 212—221} и патент²²² по синтезу α , β -ненасыщенных кетонов этим методом. Основным недостатком этого метода до последнего времени, как и в случае синтеза α , β -ненасыщенных альдегидов, была плохая воспроизводимость реакции Манниха, препятствовавшая широкому применению этого метода даже в препаративных целях. Так, например, в 1949 г. Хайджмейер²¹⁴ сообщил о получении метилванилкетона и метилизопропенилкетона с выходами соответственно 80,5 и 81,9 %. В последующих работах некоторые авторы^{215, 216} подтверждают выводы Хайджмейера, другие^{223, 224} указывают, что этот метод приводит к низким выходам винилкетонов. Очевидно, условия реакции, предложенные Хайджмейером, не обеспечивают воспроизводимости процесса.

Этот недостаток был устранен в работах Фарберова и сотрудников^{171—173, 225, 226}, которые этот метод довели до стадии технического осуществления. Проведенное авторами подробное изучение реакции Манниха на ряде кетонов обеспечило полную воспроизводимость опытов и большую скорость реакции, что позволило получать α , β -ненасыщенные кетоны с высокими выходами (82—95 %) и в относительно короткое время. Как отмечалось ранее, исследование синтеза метакролеина и других α -замещенных акролеинов на основе реакции Манниха показало, что на скорость последней исключительное влияние оказывает pH реакционной смеси и что реакция протекает с достаточной скоростью лишь при pH 6—7. Еще большее значение pH реакционной смеси имеет в процессе получения α , β -ненасыщенных кетонов, так как величина pH оказывает большое влияние не только на скорость реакции Манниха, но и на выход продуктов реакции — оснований Манниха, а, следовательно, и на выход α , β -ненасыщенных кетонов. Реакции Манниха с кетонами протекают с достаточной скоростью лишь при низких значениях pH. При проведении этих реакций при pH 6—7 (которые являются оптимальными при синтезе метакролеина) основания Манниха не получаются. При температуре 100° и pH 1 количественное превращение исходных продуктов осуществляется в течение 1,5—2,0 часов.

По мнению авторов^{171, 172}, выявленная зависимость скоростей реакций аминометилирования от pH среды показывает, что эти реакции протекают по несколько различным механизмам. Реакция Манниха с альдегидами, ускоряющаяся с увеличением pH, по-видимому, протекает по механизму нуклеофильного замещения (S_N2) с промежуточным образованием карбаниона при отнятии протона от альдегида. Реакция

Манниха с $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}'_2$, сопровождающаяся с уменьшением рН, протекает по механизму $S_{\text{E}}2$ -механизму с промежуточным образованием карбоний — иммоний иона $[\text{R}_2\text{N}^+-\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{R}_2\text{N}=\text{CH}_2]$, который и является аминометилирующим агентом в этом случае.

Хлоридраты оснований Манниха с кетонами более устойчивы к нагреванию, чем хлоридраты оснований Манниха с альдегидами. Если последние разлагаются с образованием ненасыщенных альдегидов при нагревании водного раствора до 90—100°, то для разложения первых необходимы температуры порядка 150—200°. Для уменьшения потерь винилкетонов в виде полимеров разложение проводили под вакуумом. Разработаны принципиальные технологические схемы синтеза метилвинилкетона и метилизопропенилкетона.

Таким образом, в последних работах показано, что возможно получение α,β -ненасыщенных кетонов на основе взаимодействия формальдегида и кетонов по реакции Манниха с выходами, близкими к количественным. К достоинствам описываемого процесса относятся: практическая полная конверсия исходных веществ за проход, простота аппаратурного оформления, высокие выходы винилкетонов и отсутствие побочных реакций, что значительно облегчает выделение образующихся винилкетонов. Благодаря всему этому процесс может быть легко осуществлен технически.

В литературе имеются сообщения о получении указанным методом метилвинилкетона^{214, 217, 222}, метилизопропенилкетона^{214, 215, 222}, α -тиенилвинилкетона¹⁵⁸, 2-(α -теноил)-пропена¹⁵⁸, фенилвинилкетона^{158, 212, 217, 221}, фенилизопропенилкетона^{213, 218, 222}, α -этилакрилофенона²¹³, этилизопропенилкетона²¹⁵, α -изопропилвинилметилкетона²¹⁵, *m*- и *p*-нитрофенилвинилкетонов^{219, 220} и др.

В последующих работах Фарберовым и сотрудниками^{172, 226} разработан на основе реакции Манниха новый метод синтеза дивинилкетонов, представляющих определенный интерес в качестве спивающих агентов для высокомолекулярных соединений и исходных веществ для синтезов.

В серии работ^{168—173, 224—226} показана применимость реакции Манниха для синтеза большого числа карбонильных мономеров, что также относится к достоинствам рассматриваемого метода.

ЛИТЕРАТУРА

- Chem. Eng., **56**, № 11, 67 (1949).
- Chem. Eng., **57**, № 4, 183 (1950).
- Ам. пат. 2991305 (1961); С. А., **55**, 25758 (1961).
- S. A. Ballard, H. de V. Finch, D. E. Winkler, Advances in Catalysis, **9**, 754 (1957).
- T. P. Forbeth, B. J. Jaffrey, Petrol. Refiner, **34**, 160 (1955).
- Англ. пат. 619014 (1949); С. А., **43**, 7497 (1949).
- M. Mugdan, D. P. Young, J. Chem. Soc., **1949**, 2988.
- M. J. reville, Indust. Chemist, **37**, 15 (1961).
- Oil a. Gas, **57**, № 26, 80 (1959).
- Chem. Age, **83**, № 2127, 648 (1960).
- М. А. Далин, Нефтехимические синтезы, Госхимиздат, 1961, стр. 76.
- С. А. Баллард, Г. де В. Финч, Б. П. Гейер, Г. В. Херн, К. В. Смит, Р. Р. Уэтсон, 4-й Международный нефт. конгресс, 5, Гостоптехиздат, 1956, стр. 181.
- Пат. ФРГ 869950 (1953); С. А., **50**, 8711 (1956).
- Англ. пат. 740005 (1955); С. А., **51**, 460 (1957).
- C. W. Smith, R. T. Holm, J. Org. Chem., **22**, 746 (1957).
- X. Кейити, Chem. Engng, **3**, 981 (1958).
- X. Кейити, Там же, **4**, 40 (1959).
- X. Кейити, Там же, **5**, 138 (1959).
- J. Kuchenbuch, Kunststoff-Rundschau, **6**, № 11, 490 (1959).
- C. W. Smith, Acrolein, N. Y.—London, John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- W. Kern, R. Schulz, Angew. Chem., **69**, 163 (1957).

22. P. W. Sherwood, World Petroleum, **31**, № 12, 60 (1960).
 23. Encyclopedia of Chem. Technology (Kink-Othmer), I дополнит. том, 1957, стр. 6.
 24. H. J. Sanders, G. O. Walker, H. S. Edwards, T. J. Hall, Ind. Eng. Chem., **50**, 854 (1958).
 25. H. J. Sanders, G. O. Walker, H. S. Edwards, T. J. Hall, Chem. et ind., **82**, 848 (1959).
 26. J. M. Church, L. Lupp, Ind. Eng. Chem., **42**, 768 (1950).
 27. Ам. пат. 2767221 (1956); РЖХим., **1959**, 28454.
 28. Ам. пат. 2744928 (1956); РЖХим., **1958**, 15424.
 29. Ам. пат. 2779801 (1957); РЖХим., **1959**, 35890.
 30. W. F. Brill, F. Lister, J. Org. Chem., **26**, 565 (1961).
 31. П. Вацуйлик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1, 359 (1960).
 32. G. T. Morgan, N. J. L. Megson, K. W. Rerpere, Chem. a. Ind., **57**, 885 (1938).
 33. Герм. пат. 745032 (1943); С. А., **40**, 490 (1946).
 34. Ам. пат. 2005295 (1935); С. А., **29**, 5203 (1935).
 35. Ам. пат. 2404817 (1946); С. А., **40**, 5958 (1946).
 36. Англ. пат. 585396 (1947); С. А., **41**, 4006 (1947).
 37. Б. Н. Рутовский, Н. Якобсон, ЖПХ, **14**, 528 (1941).
 38. Б. Н. Рутовский, А. Дмитриева, ЖПХ, **14**, 535 (1941).
 39. Б. Н. Рутовский, Г. С. Гончаров, ЖПХ, **14**, 542 (1941).
 40. Е. С. Чарин, J. E. Hamm, C. L. Mills, J. Polymer Sci., **4**, 597 (1949).
 41. Ам. пат. 2332897 (1944); С. А., **38**, 1820 (1944).
 42. C. W. Gould, G. E. Hulse, Ind. Eng. Chem., **41**, 1021 (1949).
 43. C. W. Gould, L. O. Amborg, G. E. Hulse, Там же, **41**, 1025 (1949).
 44. Ам. пат. 2386447 (1945); С. А., **40**, 742 (1946).
 45. Франц. пат. 802499, 802500 (1936); С., **1937**, I, 735.
 46. Ам. пат. 2278415 (1942); С. А., **36**, 4939 (1942).
 47. C. S. Marvel, R. Polymer Sci., **8**, 495 (1952).
 48. Синтетический каучук, под ред. Г. С. Уитби, ГХИ, Л., 1957, стр. 714.
 49. H. Schulz, H. Wagner, Angew. Chem., **62**, 105 (1950).
 50. F. G. Watson, Chem. Eng., **54**, 106 (1947).
 51. C. R. Nelson, M. L. Courtier, Chem. Engng Progr., **50**, 526 (1954).
 52. Пат. ФРГ 825836 (1949), С., **1952**, 4687.
 53. Ф. Эйнгер, Введение в нефтехимию, Гостоптехиздат, 1961, стр. 171.
 54. Chem. Age, **62**, № 1591, 13 (1950).
 55. Итал. пат. 596748 (1959); С. А., **55**, 18596 (1961).
 56. Англ. пат. 847564 (1960); С. А., **55**, 7291 (1961).
 57. Chem. and Eng. News, **39**, № 41, 56 (1961).
 58. Chem. Age, **86**, № 2206, 634 (1961).
 59. Авт. свид. СССР 131347 (1960); С. А., **55**, 6377 (1961).
 60. Авт. свид. СССР 143385 (1962); РЖХим., **1962**, 19J145.
 61. Н. И. Попова, В. И. Беляева, Р. Н. Стукова, Изв. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, **1957**, № 7, 40.
 62. О. В. Исаев, М. Я. Кушнеров, Л. Я. Марголис, ДАН, **119**, 1104 (1958).
 63. О. В. Исаев, М. Я. Кушнеров, ДАН, **124**, 858 (1959).
 64. О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ЖОХ, **29**, 1522 (1959).
 65. О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, И. С. Сазонова, ДАН, **129**, 141 (1959).
 66. В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина, ДАН, **132**, 1125 (1960).
 67. Ю. Д. Кернос, Б. Л. Молдавский, ЖПХ, **33**, 2593 (1960).
 68. Б. Л. Молдавский, В. П. Теодорович, Ю. Д. Кернос, Сб. Труды совещания по химической переработке нефтяных углеводородов в г. Баку в 1957 г., Изд. АН Азерб., 1960, стр. 171.
 69. О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, **1**, 237 (1960).
 70. Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, ДАН, **124**, 842 (1959).
 71. В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина, ДАН, **137**, 1396 (1961).
 72. Б. В. Кирьян, С. С. Бабков, Ю. А. Козлова, И. М. Борзова, Докл. на Всес. конфер. по органическому катализу, Тезисы, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 64.
 73. Э. Х. Еникеев, О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, **1**, 431 (1960).
 74. Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, Е. Н. Попова, Там же, **3**, 133 (1962).
 75. В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, Там же, **3**, 221 (1962).
 76. Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, Изв. СО АН СССР, **1960**, № 11, 89.
 77. Н. И. Попова, Р. Н. Степанова, Р. Н. Стукова, Кинетика и катализ, **2**, 916 (1961).
 78. В. И. Беляев, Р. Н. Стукова, Реф. работ лабор. органич. синтеза Вост. Сиб. фил. АН СССР, 1956.
 79. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Г. А. Грачева, ЖОХ, **26**, 1368 (1956).
 80. О. В. Исаев, М. Я. Кушнеров, Л. Я. Марголис, ДАН, **119**, 102 (1958).
 81. В. П. Латышев, Н. И. Попова, Изв. СО АН СССР, **1959**, № 9, 48.

82. Я. Б. Гороховатский, Е. Н. Попова, М. Я. Рубаник, Кинетика и катализ, 3, 230 (1962).
83. М. М. Каалибердо, В. А. Пилосян, Н. И. Попова, Там же, 3, 237 (1962).
84. Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, Ф. А. Мильман, Там же, 3, 241 (1962).
85. Б. Д. Кружалов, Е. С. Шестухин, А. М. Гарниш, Там же, 3, 247 (1962).
86. А. Г. Полковникова, Б. Д. Кружалов, Л. Н. Шаталова, Л. Л. Цейтина, Там же, 3, 252 (1962).
87. А. М. Гарниш, Л. М. Шафранский, Н. П. Скворцов, Э. А. Звездина, В. Ф. Степановская, Там же, 3, 257 (1962).
88. Н. И. Попова, Ф. А. Мильман, Р. Н. Стукова, К. П. Жданова, Изв. СО АН СССР, 1960, № 12, 78.
89. Н. И. Попова, Р. Н. Стукова, В. П. Латышев, Там же, 1961, № 8, 78.
90. Л. Н. Кузева, Л. Я. Марголис, ЖХХ, 32, 102 (1962).
91. О. А. Головина, О. В. Исаев, М. М. Сахаров, ДАН, 142, 619 (1962).
92. P. W. Sherwood, Chem. et ind., 85, 401 (1961).
93. P. W. Sherwood, Там же, 87, 764 (1962).
94. P. W. Sherwood, Ind. Chemist, 38, № 444, 55 (1962).
95. Ам. пат. 2627527 (1953); С. А., 48, 2763 (1954).
96. Ам. пат. 2451485 (1948); С. А., 43, 2222 (1949).
97. Япон. пат. 6357 (1957); С. А., 52, 12896 (1958).
98. Ам. пат. 2670379 (1954); РЖХим., 1955, 56389.
99. Англ. пат. 694362 (1953); С. А., 48, 10058 (1954).
100. Ам. пат. 2753377 (1956); С. А., 51, 473 (1957).
101. Япон. пат. 7459 (1960); РЖХим., 1961, 24Л64.
102. Ам. пат. 2776316 (1957); РЖХим., 1959, 32359.
103. Ам. пат. 2662921 (1953); РЖХим., 1955, 15027.
104. Англ. пат. 873712 (1959); С. А., 56, 1349 (1962).
105. Австралия. пат. 149819 (1953); РЖХим., 1955, 2827.
106. Ам. пат. 2383711 (1945); С. А., 40, 349 (1946).
107. Ам. пат. 2643269 (1953); С. А., 48, 6461 (1954).
108. Ам. пат. 2669586 (1954); РЖХим., 1955, 8288.
109. Ам. пат. 2670380 (1954); РЖХим., 1955, 8290.
110. Ам. пат. 2941007 (1960); С. А., 54, 19487 (1960).
111. Англ. пат. 828812 (1960); С. А., 54, 19488 (1960).
112. Ам. пат. 2670381 (1954); РЖХим., 1955, 8290.
113. Пат. ФРГ 880133 (1953); С., 125, 6339 (1954).
114. Англ. пат. 821999 (1959); С. А., 54, 5468 (1960).
115. Ам. пат. 2847475 (1958); С. А., 52, 20781 (1958).
116. Ам. пат. 2659758 (1953); С. А., 48, 2081 (1954).
117. Ам. пат. 2608585 (1952); С. А., 47, 800 (1953).
118. Ам. пат. 2627527 (1953); С. А., 48, 2763 (1954).
119. Ам. пат. 2879300 (1959); РЖХим., 1961, 8Л57.
120. Англ. пат. 778125 (1957); С. А., 52, 1204 (1958).
121. Англ. пат. 777010 (1957); С. А., 51, 1798 (1957).
122. Ам. пат. 2670381 (1954); РЖХим., 1955, 8289.
123. Ам. пат. 2716664 (1955); РЖХим., 1956, 81736.
124. Англ. пат. 805776 (1958); С. А., 53, 17905 (1959).
125. Н. И. Попова, Ф. А. Мильман, Л. Е. Латышева, Изв. СО АН СССР, 1961, № 7, 77.
126. Авт. свид. СССР 136728 (1961), РЖХим., 1962, 3Л87.
127. Канад. пат. 511044 (1955); РЖХим., 1956, 32053.
128. Англ. пат. 878803 (1959); С. А., 56, 15367 (1962).
129. M. Kitahara, F. Moriya, Repts. Inst. Phys. and Chem. Res., 38, 45 (1962).
130. M. Kitahara, F. Moriya, Там же, 38, 51 (1962).
131. M. Kitahara, T. Konishi, Там же, 38, 57 (1962).
132. M. Kitahara, T. Konishi, Там же, 38, 64 (1962).
133. Япон. пат. 10962 (1961); С. А., 56, 4621 (1962).
134. Ullmanns Encycl. der techn. Chemie, 3 Aufl., 3, 72, (1952).
135. P. W. Sherwood, Petrol. Refiner, 35, № 12, 157 (1956).
136. Франц. пат. 847370 (1939); С. А., 35, 5127 (1941).
137. Ам. пат. 2294955 (1942); С. А., 37, 886 (1943).
138. Н. С. Дабагов, И. С. Травкин, Л. К. Казакевич, Ф. А. Токарева, Труды НИИ синт. спирта, 1, 121 (1959).
139. S. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, L. Lipski, J. Moszczenska, Roczniki Chem., 30, 1129 (1956).
140. S. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, Z. Lipski, Там же, 31, 71 (1957).
141. S. Malinowski, S. Basinski, M. Olszewska, H. Zieleniewska, Там же, 31, 123 (1957).
142. S. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, Z. Lipski, Там же, 32, 203 (1958).
143. S. Basinski, S. Malinowski, Przem. Chem., 38, 164 (1959).

144. S. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, S. Benbenek, Rev. chim. Acad. RPR, **6**, 5 (1961).
145. S. Malinowski, S. Basinski, Przem. Chem., **41**, 202 (1962).
146. Япон. пат. 3728 (1951); C. A., **47**, 8089 (1953).
147. T. Ishikawa, Tokyo Kôgyô Shikenho Hökoku, **52**, 347 (1957).
148. T. Иси кава, Ц. Камио, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, **20**, 56 (1962).
149. S. Malinowski, H. Jedrzejewska, S. Basinski, S. Benbenek, Chem. et ind., **85**, 885 (1961).
150. Ам. пат. 2288306 (1942); C. A., **37**, 201 (1943).
151. Пат. ФРГ 888541 (1953); C., **126**, 213 (1955).
152. Ам. пат. 2549457 (1951); C. A., **45**, 8549 (1951).
153. Пат. ФРГ 857951 (1952); C. A., **52**, 5453 (1958).
154. B. Reichert, Die Mannich — Reaktion, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1959.
155. H. Hellmann, G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, GMRH, Wien-hiem/Bergstr., 1960.
156. C. Mannich, B. Lesser, F. Silten, Ber., **65**, 378 (1932).
157. C. Mannich, S. Abdullach, Ber., **68**, 113 (1935).
158. F. F. Blick, J. H. Burckhalter, J. Am. Chem. Soc., **64**, 451 (1942).
159. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, **27**, 1072 (1957).
160. Герм. пат. 875194 (1939); C., **124**, 8987 (1953).
161. Герм. пат. 867852 (1943); C., **124**, 6568 (1953).
162. Ам. пат. 2518416 (1950); C. A., **45**, 1158 (1951).
163. Ам. пат. 2639295 (1953); C. A., **48**, 3386 (1954).
164. Ам. пат. 2848499 (1958); C. A., **52**, 3062 (1958).
165. C. S. Marvel, R. L. Myers, J. H. Saunders, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1694 (1948).
166. M. B. Green, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1957**, 3262.
167. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Высокомол. соед., **4**, 1537 (1962).
168. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, М. А. Коршунов, Е. П. Тепеницына, Е. Н. Шкарникова, В. Д. Завьялов, Авт. свид. 144164 (1962); Бюл. изобр., **1962**, № 2, 17.
169. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, М. А. Коршунов, ЖПХ, **35**, 2483 (1962).
170. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, М. А. Коршунов, Химия и химич. технол., **1** (8), Ярославль, 1962, стр. 33.
171. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, Кинетика и катализ **4**, 526 (1963).
172. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, ДАН, **148**, 1095 (1963).
173. Г. С. Миронов, Кандидатская диссертация, Ярославский технологич. ин-т, Ярославль, 1962.
174. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, И. И. Беспалова, ЖОХ, **34**, 1642 (1964).
175. А. А. Берлин, Усп. химии, **8**, 1849 (1939).
176. J. A. Nieuwland, Foohey, Pr. Ind. Acad. Sci., **38**, 196 (1929).
177. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Cartor, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4197 (1931).
178. А. П. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ, **13**, 1464 (1940).
179. А. П. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, Пром. орг. хим., **7**, 663 (1940).
180. Пат. ФРГ 926007 (1955); РЖХим., **1957**, 5704.
181. Англ. пат. 508080 (1939); C. A., **34**, 453 (1940).
182. Ам. пат. 2265177 (1942); C. A., **36**, 1620 (1942).
183. Ам. пат. 2371577 (1945); C. A., **39**, 3309 (1945).
184. Ам. пат. 2400409 (1946); C. A., **40**, 4744 (1946).
185. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ, **28**, 657 (1958).
186. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ, **28**, 1144 (1958).
187. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **28**, 2153 (1948).
188. Ам. пат. 2524865 (1950); C. A., **45**, 1617 (1951).
189. Ам. пат. 2524866 (1950); C. A., **45**, 1617 (1951).
190. E. M. McManon, J. N. Roper, W. P. Utermohler, R. H. Hasek, R. C. Harris, J. H. Brant, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2971 (1948).
191. Ам. пат. 2245567 (1941); C. A., **35**, 5907 (1941).
192. S. Malinowski, S. Benbenek, J. Pasynkiewicz, E. Wijciechowska, Roczniki Chem., **32**, 1089 (1958).
193. Ам. пат. 2549508 (1951); C. A., **45**, 8549 (1951).
194. Авт. свид. 137510 (1961); РЖХим., **1962**, 2Л69.
195. G. T. Morgan, E. L. Holmes, J. Chem. Soc., **1932**, 2667.
196. T. W. White, R. N. Haward, Там же, **1943**, 25.
197. N. A. Milas, E. Sakal, J. T. Plati, J. T. Rivers, J. K. Gladding, F. X. Grossi, Z. Weiss, M. A. Campbell, H. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1597 (1948).
198. В. Кабаиванов, М. Михайлов, Л. Б. Бозвелиев, Годишник, Хим. технол. ин-та, **1**, 13 (1954).
199. Ам. пат. 2387933 (1945); C. A., **40**, 2463 (1946).
200. N. Murata, H. Arai, M. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., **60**, 1206 (1957).

201. E. D. Bergmann, R. Ikan, H. Weiler-Feilchenfeld, Bull. soc. chim. France, **1957**, 290.
202. J. Bolle, H. Jean, T. Jullig, Mem. services chim. état (Paris), **34**, 321 (1948).
203. T. J. Hays, G. T. Hager, H. M. Engelmann, H. M. Spurlin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 5369 (1951).
204. H. Staudinger, Ritenhalter, **67**, 1773 (1934).
205. Ам. пат. 2380828 (1945); С. А., **39**, 4890 (1945).
206. E. F. Landau, E. P. Irany, J. Org. Chem., **12**, 422 (!947).
207. Англ. пат. 783458 (1957); С. А., **52**, 5458 (1958).
208. Англ. пат. 833666 (1960); С. А., **54**, 22369 (1960).
209. P. Reynaud, J. Matti, C. r. Acad. Sci., **236**, 2156 (1953).
210. C. Mannich, P. Höning, Arch. Pharm., **265**, 598 (1927).
211. C. Mannich, J. Heilner, Ber., **55**, 356 (1922).
212. W. G. Young, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **68**, 649 (1946).
213. J. H. Burckhalter, R. C. Fuson, Там же, **70**, 4184 (1948).
214. H. J. Hagemeier, Там же, **71**, 1119 (1949).
215. R. Heilmann, G. de Gaudemaris, P. Arnould, C. r., **234**, 1177 (1962).
216. А. М. Шур, Нефтехимия, **2**, 600 (1962).
217. A. V. Logan, J. L. Huston, D. L. Dorward, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2952 (1951).
218. H. Riviere-Laramona, C. r. **244**, 1654 (1957).
219. Kao Yee-sheng, Hsu Hsiu-yong, Chen Chi-hao, Loh Shuen-hsing, Owen Tsung-yao, Pan Pei-chuan, Chen Jen-lien, Scientia sinica, **6**, 1031 (1957).
220. Kao Jee-sheng, Hsu Hsiu-yong, Chen Chi-hao, Loh Shuen-hsing, Owen Tsung-yao, Pan Pei-chuan, Chen Jen-lien, Acta chim. sinica, **23**, 385 (1957).
221. А. Я. Якубович, В. В. Разумовский, И. Н. Беляева, ЖОХ, **28**, 680 (1958).
222. Пат. ФРГ 877606 (1953); С. А., **52**, 8184 (1958).
223. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1, 350 (1960).
224. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, И. М. Орлова, ЖПХ, **36**, 654 (1963).
225. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, Авт. свид. 154256, 1963; Бюл. изобр. и тов. знаков, **1963**, № 9, 21.
226. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, И. М. Орлова, ЖОХ, **33**, 1512 (1963).

Ярославский технологический
институт