

УДК 541.124 + 546.31 + 547.1'13

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРЕКИСИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ (щелочные соли гидроперекисей)

Н. А. Соколов, Ю. А. Александров

Рассмотрены методы получения несольватированных литиевых, натриевых и калиевых солей гидроперекисей в углеводородных средах. Обсуждены данные по кинетике и механизму термического разложения щелочных органических перекисей и реакции этих соединений со спиртами, альдегидами, кетонами, сложными эфирами, нитрилами. Рассмотрена роль комплексообразования щелочных солей гидроперекисей с донорами протонов и основаниями Льюиса. Обсуждены методы синтеза органических и элементоорганических перекисей на основе солей гидроперекисей.

Библиография — 167 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	307
II. Методы синтеза	307
III. Термическое разложение	312
IV. Реакции с органическими соединениями	320
V. Применение	325

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические перекиси металлов первой группы (соли органических гидроперекисей) — перекисные соединения общей формулы $ROOM$, где R — алкильный, арильный или ацильный радикал, а M — металл первой группы периодической системы¹. В настоящее время известны органические перекиси (ОП) лития, натрия и калия. Аналогичные соединения рубидия и цезия, а также металлов подгруппы меди не описаны.

ОП щелочных металлов привлекают интерес исследователей как исходные вещества для синтеза ОП элементов других групп¹⁻⁵, как промежуточные продукты автоокисления органических производных щелочных металлов, окисления углеводородов в присутствии щелочей и др.

После обсуждения¹ успехов в области химии органических перекисей щелочных металлов прошло десять лет. Этот период был отмечен значительным размахом исследований металло содержащих ОП. Полученные результаты в ряде случаев ОП имеют принципиальное значение. Все это предопределило подготовку данного обзора. Рассмотрены, по возможности, все работы по методам синтеза и исследованию свойств безводных ОП, а также кинетике и механизму превращения солей гидроперекисей в водных и неводных растворах. Не включены работы по кинетике и механизму распада щелочных солей надкислот и H_2O_2 , так как это может быть предметом специального обзора.

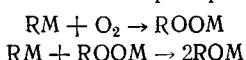
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Наиболее простой и распространенный способ получения ОП щелочных металлов основан на реакции гидроперекисей с гидроокисью или алкоголятом металла в водном или спиртовом растворе соответственно. Этот способ широко используется для выделения и очистки гидроперекисей.

кисей, при синтезе диалкилперекисей и эфиров надкислот. Однако при реакции гидроперекисей с гидроокисью или алкоголятом получаются обычно кристаллосольваты солей гидроперекисей с водой⁶⁻⁹ или спиртом¹⁰⁻¹². Воду или спирт из таких сольватов не удается полностью удалить без разложения исходной перекиси.

Карапаш с сотр.¹³ впервые получили кумилпероксид натрия в углеводородном растворе реакцией гидроперекиси с натрием или его амальгамой. Однако при этом 20—45% гидроперекиси, в зависимости от природы растворителя, восстанавливались до спирта, причем образующиеся спирт и алкоголят очень трудно отделить от натриевой соли гидроперекиси. С помощью этого метода оказалось невозможным получить чистую соль^{13, 14}. Взаимодействием гидроперекиси кумила с металлическим натрием в эфире получен продукт, содержащий 70—75% кумилпероксида натрия. Примесями являлись диметилфенилкарбинол (15—20%) и его алкоголят (10%)¹⁴.

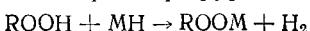
Щелочные ОП образуются как промежуточные продукты при автоокислении соответствующих металлорганических соединений (МОС). Однако по этому методу также, как правило, не удается получить чистую соль гидроперекиси из-за ее быстрой реакции с МОС¹:



Лишь при окислении алкиллития были получены перекисные соединения со значительным выходом^{15, 16}. Так, при автоокислении бутиллития в эфирном или углеводородном растворе при —75° после гидролиза образавшегося бутилпероксида лития получается гидроперекись с выходом 28—67%^{15, 16}. При автоокислении инденил-3-лития в эфире при —75° получено 75—85% активного кислорода¹⁶.

Несольватированные ОП щелочных металлов получают взаимодействием гидроперекисей с амидом, гидридом или трет-бутилатом щелочного металла при 0—20° в аprotонном растворе. При этом восстановление гидроперекиси происходит в малой степени. Образующиеся газообразные продукты (амиак, водород) легко удаляются; при пониженном давлении отгоняют также растворитель и трет-бутиловый спирт (при реакции с трет-бутилатом лития)¹⁷.

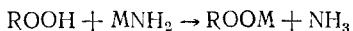
Несольватированные соли получены из гидроперекисей действием гидрида лития или натрия в тетрагидрофуране или эфире¹⁸:



На примерах реакций гидроперекиси тетралина с NaN в эфире, а также надуксусной кислоты с LiH и NaN в тетрагидрофуране показано, что при этом, в отличие от реакции гидроперекиси с металлом, не происходит ее восстановления¹⁸. Недавно, однако, было отмечено¹⁹, что при реакции гидроперекиси трифенилметила с NaN в эфире выход и чистота натриевой соли гидроперекиси не очень удовлетворительны.

Алкил- и арилалкилгидроперекиси, в отличие от надкислот, реагируют при 20° с LiH очень медленно. Так, гидрид лития быстро, с разогреванием, реагирует с надкаприновой кислотой¹⁷, а в случае гидроперекиси кумила степень превращения незначительна даже через 48 часов.

Наиболее широкое применение при получении ОП натрия и калия нашел метод, основанный на реакции гидроперекиси с амидами натрия²⁰⁻²³ и калия^{24, 25} в среде углеводорода:



По этой реакции впервые получены кумил- и трифенилметилпероксид натрия в чистом состоянии, а также их растворы в углеводороде, не со-

держащие значительных примесей алкоголята, спирта или гидроперекиси^{22, 23}. Гидроперекиси быстро реагируют с размельченным амидом натрия или калия при 0—20°. Увеличению скорости реакции способствует удаление амиака из реакционной смеси при пониженном давлении^{23—25}. Следует отметить, что амид щелочного металла не должен содержать примесей ионов металлов переменной валентности, которые легко разлагаются гидроперекиси. Поэтому не следует использовать амиды, полученные по реакции металла с жидким амиаком в присутствии соли железа. Достаточно чистые амиды натрия и калия легко получаются при пропускании амиака через расплав щелочного металла при 350°^{23, 26}.

При реакции гидроперекиси кумила с амидом натрия в толуоле образовавшаяся натриевая соль переходит в раствор. После почти полного удаления толуола при пониженном давлении и добавления эфира получены крупные кристаллы кумилпероксида натрия, содержащие 99,5—99,8% основного вещества²². Это соединение на воздухе легко поглощает влагу, но в закрытом сосуде при 0° остается без заметного разложения в течение нескольких месяцев²².

Беляев и Немцов¹⁴ получили комплекс кумилпероксида натрия с гидроперекисью кумила ROONa·ROOH. Методом криоскопии показано, что при концентрации 0,08 моль/л комплекс представляет собой димер [ROONa·ROOH]₂, но при разбавлении диссоциирует до мономера. В ИК-спектре комплекса (CCl₄), кроме узкой полосы колебаний группы OH в области 3500 см⁻¹, наблюдается широкая полоса, смешенная на 350 см⁻¹ в область низких частот. Смещение полосы колебаний группы OH объяснено образованием водородной связи. Мономер комплекса образован за счет водородной связи, а димер — посредством диполь-дипольного взаимодействия¹⁴.

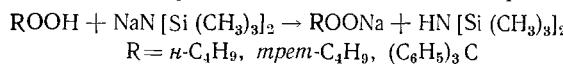
Методом ЯМР исследована термодинамика диссоциации комплекса ROONa·ROOH (R — кумил) на исходные компоненты²⁷. По температурной зависимости химического сдвига протона группы OH вычислена теплота диссоциации комплекса, равная —12,7±1,0 ккал/моль. Энергия водородной связи в комплексе в 3 раза больше, чем в ассоциате гидроперекиси.

Получены кумил- и трет-бутилпероксид калия, трет-бутилпероксид натрия, а также их комплексы с гидроперекисью^{24, 25, 28}. Трет-Бутилпероксид калия и его комплексы с гидроперекисью выпадают в осадок по мере их образования в толуоле или гептане. В аналогичных условиях кумилпероксид калия получается в растворе. После отделения избытка амида калия и отгонки растворителя при 20° остается вязкая масса, нагреванием которой при 50° и 0,1—0,5 мм рт. ст. получается твердое бесцветное вещество с содержанием кумилпероксида калия 96—97 %. На воздухе это соединение быстро расплывается. В отсутствие влаги при 0° содержание активного кислорода не снизилось за 50 дней. Полученная таким методом соль хорошо растворялась в ароматических и алифатических углеводородах, в эфирах²⁵. Однако кристаллический кумилпероксид калия, полученный при самопроизвольной кристаллизации из толуольного раствора при 20°, не растворяется в аprotонных растворителях²⁹.

При смешивании растворов гидроперекиси кумила и ее калиевой соли в гептане выпадает осадок комплекса C₆H₅C(CH₃)₂OOK·HOOC(CH₃)₂·C₆H₅²⁵. По-видимому, в комплексе с калиевой солью водородная связь должна быть более прочной, чем в аналогичных соединениях натрия и лития, вследствие большей основности K-соли. Комpleксы гидроперекиси с ее щелочной солью значительно менее термически устойчивы, чем несольватированные соли^{14, 22, 25}. Температура разложения кумилперок-

сида калия, определенная методом термографии, равна 140—150°, что на 70—80° выше, чем для его комплекса с гидроперекисью кумила²⁵. Это, по-видимому, объясняется ослаблением связи О—О в комплексе под влиянием водородной связи²⁰.

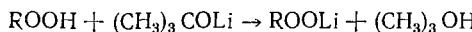
Недавно предложен способ получения солей гидроперекисей по реакции гидроперекисей с бис-триметилсиламилом натрия в эфире¹⁹:



Реакция протекает быстро. Натриевая соль гидроперекиси получалась в осадке с высоким выходом.

Попытка получить трифенилсилепероксид натрия $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOONa}$ по этому методу не удалась. Это соединение разлагается в присутствии сильного основания $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, NaH , NaNH_2 , или $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ даже при $-80\text{--}-20^\circ$ с образованием фенолята и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_x$ ¹⁹.

Алкилпероксиды лития получают взаимодействием гидроперекиси с трет-бутилатом лития в аprotонном растворителе¹⁷:



Реакция легко протекает при 0—20°. трет-Бутилат лития имеет ряд преимуществ перед алкоголятами первичных и вторичных спиртов, а также перед аналогичными соединениями натрия и калия¹⁷. Он растворим в углеводородах, поэтому его растворы легко получаются при нагревании металла с углеводородным раствором спирта^{17, 31, 32}. трет-Бутиловый спирт и его алкоголяты устойчивы в присутствии кислорода³² и перекисей³³, тогда как спирты, содержащие α -водород, легко окисляются перекисями^{33—36}. Алкоголяты первичных и вторичных спиртов очень легко окисляются кислородом^{32, 37—39} и, по-видимому, перекисями. трет-Бутиловый спирт вследствие стерических препятствий и малых кислотных свойств менее склонен к образованию комплексов, особенно с солями лития, которые имеют меньшую основность, чем аналогичные соединения натрия и калия. Литиевые соли третичных гидроперекисей выделяются после отгонки растворителя и трет-бутилового спирта в вакууме при 20°. Так, при реакции в гептане впервые получены литиевые соли кумил- и трет-бутилгидроперекиси с содержанием основного вещества 99,0—99,8%¹⁷. Кумилпероксид лития — белый гигроскопичный порошок, растворимый в ароматических углеводородах. Эта перекись самовоспламеняется при нагревании до 110—115°. трет-Бутилпероксид лития хорошо растворим в различных органических растворителях; при нагревании без растворителя он самовоспламеняется при 130—135°¹⁷.

Литиевые, натриевые и калиевые соли первичных гидроперекисей не растворимы в аprotонных растворителях и в процессе синтеза сразу выпадают в осадок^{40, 41}. Щелочные соли вторичных алифатических гидроперекисей, по-видимому, также не могут быть получены в углеводородном или эфирном растворе⁴¹. Плохая растворимость щелочных солей первичных и вторичных гидроперекисей в аprotонных растворителях, по-видимому, объясняется высокой степенью ассоциации этих солей. Даже соли третичной гидроперекиси, а именно кумилпероксиды лития и калия, в бензole и циклогексане ассоциированы в тетрамеры²⁹.

Литиевые соли вторичных арилалкильных гидроперекисей могут быть получены в виде растворов. Например, получены растворы α -фенилэтилпероксида лития в эфире, гептане, этилбензоле. Однако после выделения твердая соль повторно не растворяется в аprotонных растворителях. При реакции гидроперекиси α -фенилэтила с трет-бутилатом лития в эфире, с последующим его удалением при 0—20°, получили соль гидропере-

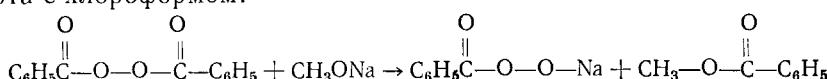
киси, содержащую 97% основного вещества; она самовоспламеняется при 91—92°⁴¹.

Взаимодействием гидроперекиси с *трет*-бутилатом калия или натрия трудно получить соответствующие несольватированные соли, так как они довольно прочно связывают спирт в комплекс, в отличие от аналогичных соединений лития. Спирт из комплекса ROOK·HOCH₃₃ (R-кумил) плохо удаляется даже при нагревании в вакууме²⁵. Правда, калиевая соль *трет*-бутилгидроперекиси с небольшой примесью *трет*-бутилового спирта получена нагреванием комплекса при 50° в высоком вакууме⁴². По-видимому, не менее сложно получить несольватированную соль при реакции гидроперекиси с метилатом натрия⁴³. При этом, кроме образования прочного сольвата с метиловым спиртом, возможно окисление спирта и его алкоголята.

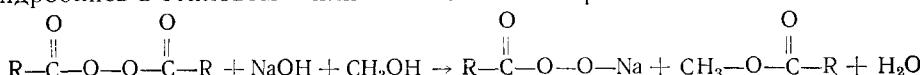
ТАБЛИЦА 1
Методы получения органических перекисей щелочных металлов

Перекисное соединение	Метод получения	Ссылки
(CH ₃) ₃ COOLi	ROOH + (CH ₃) ₃ COLi (гептан, 20°)	17
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOLi	ROOH + (CH ₃) ₃ COLi (гептан, 20°)	17
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OOLi	ROOH + (CH ₃) ₃ COLi (этанол, 20°)	41
CH ₃ C(O)OOLi	ROOH + LiH (тетрагидрофuran)	18
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OONa	ROOH + NaNH ₂ (толуол, 20°)	22
(C ₆ H ₅) ₃ COONa	ROOH + NaNH ₂ (толуол, 20°)	23
(CH ₃) ₃ COONa	ROOH + NaN[Si(CH ₃) ₃] ₂ (эфир)	19
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OONa	ROOH + NaN[Si(CH ₃) ₃] ₂ (эфир)	19
	ROOH + NaH (эфир)	18
CH ₃ C(O)OONa	ROOH + NaH (эфир)	18
CH ₃ CH ₂ CH ₂ C(O)OONa	ROOH + NaOH (вода, спирт, 0°)	44
HC(O)OONa	ROOH + NaOH (вода, спирт, 0°)	49
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OONa · HOOC(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	ROONa + ROOH (кумол, пентан)	14
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OONa · HOOC(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	ROONa + ROOH (толуол, гептан)	22
(CH ₃) ₃ COONa · HOOC(CH ₃) ₃	2ROOH + C ₂ H ₅ ONa (толуол + этиловый спирт, 20°)	28
(CH ₃) ₃ COONa · (CH ₃) ₃ COH	ROOH + (CH ₃) ₃ CONa (<i>трет</i> -бутиловый спирт)	10
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ COOK	ROOH + KNH ₂ (толуол, 20°)	25
(CH ₃) ₃ COOK	ROOH + KNH ₂ (толуол, 20°)	25
(CH ₃) ₃ COOK	Нагревание (CH ₃) ₃ COOK · (CH ₃) ₃ COH в высоком вакууме, 50°	42
(C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · HOOC(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	ROOH + KNH ₂ (толуол, 20°)	25
(CH ₃) ₃ COOK · HOOC(CH ₃) ₃	ROOH + KNH ₂ (толуол, 20°)	25
(CH ₃) ₃ COOK · 2HOOC(CH ₃) ₃	ROOH + KNH ₂ (толуол, 20°)	25
(CH ₃) ₃ COOK · (CH ₃) ₃ COH	ROOH + (CH ₃) ₃ CONa (<i>трет</i> -бутиловый спирт)	10
CH ₃) ₃ COOK · C ₂ H ₅ OH	ROOH + KOH (этиловый спирт, 0—2°)	12

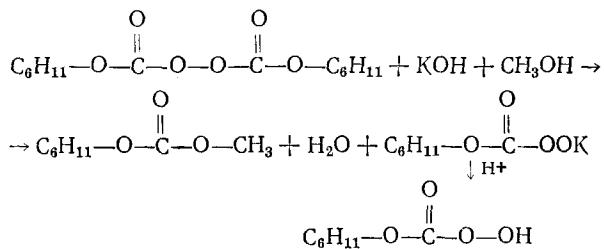
Натриевые соли ацильных гидроперекисей (надкислот) получаются взаимодействием с гидроокисью натрия. С помощью этой реакции можно получать безводные соли⁴⁴. Пербензоат натрия получают обычно при взаимодействии метилата натрия с перекисью бензоила в смеси спирта с хлороформом:



Эти же продукты образуются, если вместо алкоголята брать щелочную гидроокись в этиловом⁴⁵ или метиловом⁴⁶ спирте:



Это объясняется⁴⁶ тем, что при низкой концентрации воды равновесие реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ почти полностью сдвинуто вправо⁴⁷. Образующийся метилат-ион обладает большей нуклеофильностью, чем гидроксил-ион⁴⁸. Взаимодействием дициклогексилпероксидикарбоната с гидрокисью калия в метиловом спирте и последующим действием кислоты получена и выделена в чистом виде О-циклогексилмононадугольная кислота,— по-видимому, первый представитель О-алкилмононадугольных кислот⁴⁶.



Отдельные ОП щелочных металлов и методы их получения сведены в табл. 1.

III. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Работы, касающиеся разложения ОП щелочных металлов, в зависимости от предмета и условий исследования, можно подразделить на три группы. Первая группа — это работы^{13, 22, 23}, в которых изучалось термическое разложение несольватированных соединений в углеводородах. Во второй группе работ исследовано термическое разложение комплексов щелочных ОП с водой и гидроперекисью в углеводородных растворах. Наибольшее число работ относится к третьей группе; они посвящены исследованию разложения гидроперекисей в водно-щелочных растворах. Промежуточным продуктом этой реакции является щелочная соль гидроперекиси.

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры термического разложения щелочных органических перекисей ($c_0=0,1$ моль/л)²⁹

Перекись	Растворитель	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$ (при 110°)	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A$
$C_6H_5C(CH_3)_2OOK$	<i>n</i> -Июнан	13,3	28,6	12,3
$C_6H_5C(CH_3)_2OOK$	кумол	7,0	29,0	12,4
$C_6H_5C(CH_3)_2OOK$	<i>m</i> -ксилол	7,1	29,3	12,6
$C_6H_5C(CH_3)_2OOK$	<i>трет</i> -бутилбензол	7,2	29,2	12,6
$(C_6H_5)_2CCN_3OOK$	<i>трет</i> -бутилбензол	30,7	24,2	10,3
$(C_6H_5)_3COOK$	<i>трет</i> -бутилбензол	18,4	21,4	8,5
$C_6H_5C(CH_3)_2OONa$	<i>трет</i> -бутилбензол	19,7*	25,2	11,6

* $k \cdot 10^4$, л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$.

Недавно исследовано термическое разложение щелочных ОП в углеводородах при 80—130°²⁹. Разложение кумилпероксида калия описывается кинетическим уравнением первого порядка. Природа углеводорода, использованного в качестве растворителя, мало влияет на скорость разложения перекиси (табл. 2). Продукты разложения приведены в табл. 3.

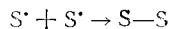
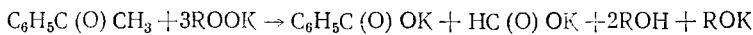
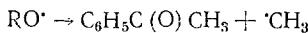
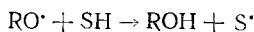
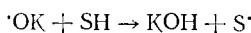
ТАБЛИЦА 3
Продукты разложения щелочных органических перекисей ($c_0 = 0,2$ моль/л)²⁹

Перекись	Температура реакции, °С	Растворитель	Время реакции, час	Выход (в молях на 1 моль разложившейся перекиси)				
				C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OH	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OM	C ₆ H ₅ C(O)OM	HCO ₂ OM	МОН
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK	110	н-нонан *	6	0,90	0,05	0,05	0,05	0,74
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK	110	кумол **	6	0,89	0,07	0,08	0,08	0,65
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK	110	трет-бутилбензол	6	0,82	0,08	0,09	0,10	0,78
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OONa	120	трет-бутилбензол	6	0,80	0,09	0,10	0,08	0,75
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOLi	80	бензол	12	0,60	0,20	0,22	0,21	0,30
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOLi	90	трет-бутилбензол	6	0,83	0,09	0,11	0,11	0,74

* В продуктах разложения обнаружен этан в количестве 0,03 моля на 1 моль разложившейся перекиси.

** В продуктах качественно определен дикумил.

Предложен механизм распада²⁹:



При разложении ассоциатов происходит разрыв одной перекисной связи за акт. Другие молекулы перекиси в ассоциате могут быть лигандами (L) по отношению к распадающейся молекуле. При этом можно ожидать снижения прочности превращающейся перекисной связи, что отмечено для сольватов с гидроперекисью и водой⁵⁰. Образовавшийся при частичном разложении кумилокси-радикалов ацетофенон легко вступает в молекулярную реакцию с кумилпероксидом калия⁵¹. По выходу бензойной кислоты, являющейся продуктом окисления ацетофенона, можно определить, что разложение калиевой соли гидроперекиси протекает на 60—80% по свободно-радикальной реакции и на 40—20% — по молекулярной реакции с кетоном. Соотношение скоростей этих реакций зависит от природы растворителя. Чем больше скорость реакции свободного радикала с растворителем, тем меньшую роль играет молекулярная реакция.

При разложении кумилпероксида калия в н-нонане образуется этан, а при проведении этой реакции в ароматических углеводородах газообразные продукты отсутствуют. Это можно объяснить тем, что метильные радикалы присоединяются к ароматическому кольцу растворителя⁵², а в нонане димеризуются с образованием этана²⁹. Радикал 'OK, по-видимому, отрывает водород от растворителя⁵³ с образованием щелочной гидроокиси. Характерно отсутствие газообразного кислорода и продуктов окисления растворителя²⁹. Отсутствие кислорода при разложении кумилпероксида натрия в углеводороде отмечалось ранее¹³.

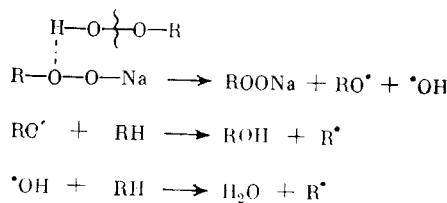
Кумилпероксиды натрия и лития распадаются аналогично. Однако кинетика процессов резко различается: разложение натриевой соли опи-

сывается кинетическим уравнением реакции второго порядка, а литиевая соль распадается с явно выраженным периодом индукции. Кинетические параметры разложения кумилпероксида натрия приведены в табл. 2. Энергия активации разложения кумилпероксида лития, вычисленная из температурной зависимости периода индукции, равна 23,0 ккал/моль²⁹.

Различная формальная кинетика разложения перекисей объясняется влиянием продуктов реакции, преимущественно алкоголята. По-видимому, образование комплекса перекиси с алкоголятом может изменять прочности связи O—O²⁹.

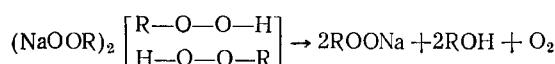
Разложение солей в углеводороде сильно ускоряется добавками гидроперекисей, что объясняется образованием комплексов ROOR·HOOR, которые термически менее стабильны^{14, 22, 28, 50}. Изучены кинетика и механизм разложения комплекса C₆H₅C(CH₃)₂OONa·C₆H₅C(CH₃)₂OOH в кумоле^{54, 55}. Кинетический порядок по комплексу равен 1,35, что авторы объясняют протеканием параллельных реакций распада мономера и димера комплекса (последний термически менее устойчив). Энергия активации распада комплекса равна 18,0 ккал/моль^{27, 55}. Разложение комплекса инициирует полимеризацию стирола в массе при 20—60° более эффективно, чем распад гидроперекиси кумила. Авторы⁵⁵ считают, что в комплексе разрывается связь O—O гидроперекиси, ослабленная за счет водородной связи. В молекуле же соли, являющейся акцептором протона, по их мнению, связи O—C и O—O становятся более прочными. Однако результаты работы⁵⁰, которые будут рассмотрены ниже, находятся в противоречии с этими выводами.

Предложен механизм распада комплекса:



Ацетофенон образуется в результате распада радикала RO'. Меньший, чем при термическом разложении гидроперекиси, выход ацетофенона авторы⁵⁵ объясняют повышенной прочностью связей C—CH₃ в комплексах. По нашему мнению, небольшой выход ацетофенона при разложении данных комплексов объясняется тем, что кетоны, содержащие α -водород, легко окисляются солями гидроперекисей и их комплексами⁵¹.

Эта схема не объясняет образования кислорода и диметилфенилкарбинола в количестве 1,5 молей на 1 моль разложившейся гидроперекиси. Поэтому предполагается⁵⁵, что более вероятен молекулярный распад димерного комплекса:



Образовавшийся кислород по цепному свободно-радикальному механизму окисляет кумол до его гидроперекиси, разложение которой и дает дополнительное количество диметилфенилкарбинола⁵⁵.

Исследовано разложение комплексов ROOK·ROOH и ROOK·2H₂O (R — кумил) в бензole и толуоле⁵⁰. Термическое разложение этих комплексов в растворе довольно быстро протекает уже при 70—80°. Основ-

ными продуктами реакции являются диметилфенилкарбинол, бензоат калия и кислород (табл. 4). При разложении в бензole образуется также формиат калия⁵⁶.

Разложение комплекса с водой в бензole и толуоле хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. То же самое наблю-

ТАБЛИЦА 4

Продукты разложения комплексов с водой и гидроперекисью⁵⁰
(концентрация 0,2 моль/л)

Комплекс	Темпера- тураreak- ции, °C	Раство- ритель	Выход (в молях на 1 моль разложивше- гося комплекса)		
			диметилфенил- карбинол	бензоат калия	кислород
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · 2H ₂ O	80	толуол	1,0	0,29	нет
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · 2H ₂ O	70	бензол	0,8	0,18	0,11
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH	70	толуол	2,0	0,38	0,24

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости и эффективные энергии активации разложения комплексов кумилпероксида калия с водой и гидроперекисью (концентрация 0,1 моль/л)⁵⁰

Комплекс	Растворитель	k · 10 ⁶ , сек ⁻¹ при 70°	E, ккал/моль
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · 2H ₂ O	бензол	19,4	25,3
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · 2H ₂ O	толуол	11,9	22,6
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH	толуол	40,8	19,3
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOK · C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ OOH	бензол	3,67*	23,9*

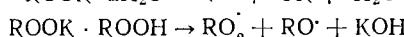
* w₀ · 10⁶, моль · л⁻¹ · сек⁻¹.

** Вычислено из температурного коэффициента начальной скорости.

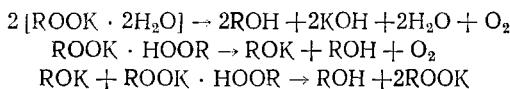
дается и при разложении комплекса с гидроперекисью в толуоле. Однако разложение этого комплекса в бензole резко замедляется после падения начальной концентрации перекисного соединения примерно на половину⁵⁰. В табл. 5 приведены эффективные значения константы скорости и энергии активации разложения комплексов в бензole и толуоле. Термическое разложение комплексов с потерей перекисного кислорода протекает легче, чем распад калиевой соли или гидроперекиси в отдельности.

Добавки ингибитора (α -нафтиламина) не оказывали влияния на скорость разложения комплекса кумилпероксида калия с водой в толуоле. Это свидетельствует о том, что молекулярная реакция ингибитора с перекисным соединением не имеет места, так же как цепная реакция разложения.

Скорость расходования перекисного кислорода при разложении комплекса в кумоле увеличивается с повышением концентрации α -нафтиламина. Это объясняется тем, что α -нафтиламин ингибирует радикально-цепное окисление кумола до его гидроперекиси кислородом, образовавшимся при разложении комплексов. По скорости расходования α -нафтиламина в бензole установлено, что 10—20% комплекса разлагается с образованием свободных радикалов:



Комплексы распадаются преимущественно по молекулярным реакциям:

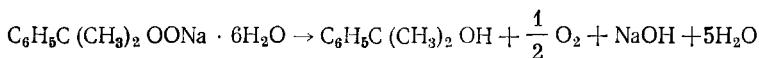


Протеканием последней реакции обмена объясняется тот факт, что разложение комплекса кумилпероксида калия с гидроперекисью в бензоле резко замедляется после уменьшения концентрации перекисного кислорода примерно наполовину.

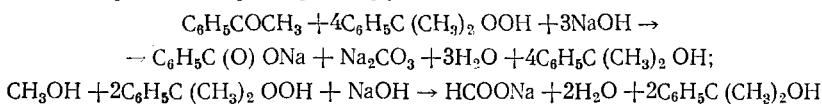
Кумилокси-радикалы отрывают водород от кумола и толуола с образованием диметилфенилкарбинола и радикала растворителя, который окисляется образовавшимся кислородом. В бензоле кумилокси-радикалы разлагаются на метил-радикал и ацетофеноон, который легко окисляется кумилпероксидом калия по молекулярному механизму⁵¹. При разложении комплексов в толуоле при 70 и 80° бензойная кислота образуется за счет окисления растворителя.

Низкая термическая стабильность комплекса с водой, по-видимому, свидетельствует о значительном снижении энергии диссоциации связи О—О при образовании водородной связи. Влияние воды нельзя объяснить образованием гидроперекиси за счет гидролиза ее соли, так как степень гидролиза в условиях реакции мала вследствие намного большей, чем у воды, кислотности гидроперекиси⁵⁰.

Исследовано разложение комплексов *трет*-бутилпероксида натрия с гидроперекисью и водой²⁸. Гексагидрат кумилпероксида натрия полностью разлагается при 60—70°. Он полностью теряет активный кислород при 115° за 2 часа. Разложение протекает главным образом по схеме:



Этот основной процесс сопровождается образованием ацетофенона и метилового спирта, которые реагируют с исходным соединением:



Образование небольшого количества дикумила свидетельствует о протекании свободно-радикального разложения гексагидрата⁹:

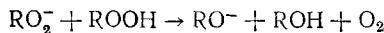


Образующиеся радикалы отрывают водород от растворителя. Радикалы растворителя окисляются кислородом, выделившимся при молекулярном разложении перекиси, или димеризуются. Добавки гидроперекиси ускоряют разложение гексагидрата кумилпероксида натрия в кумоле при 80°⁸. Наибольшая скорость реакции наблюдалась при молярном соотношении между гидроперекисью и ее солью 2 : 1. Без добавок гидроперекиси разложение соли было почти в 2 раза медленнее. Аналогичные результаты получены в работе¹³.

При кратковременном нагревании до 80° смеси гексагидрата кумилпероксида натрия с гидроперекисью или диметилфенилкарбинолом в кумоле и последующем быстром охлаждении выпадает кристаллогидрат с тремя молекулами воды. Образование этого соединения объясняется наличием равновесия (A — акцептор воды)⁸:

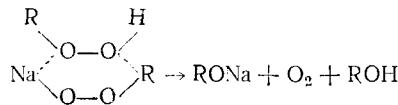


Карааш с сотр.¹³ предложили ионно-молекулярный механизм щелочного разложения гидроперекиси:



Авторы¹³ считают, что свободные радикалы не образуются, и предполагают прямой переход кислородного атома от перокси-аниона к восстановителю, в качестве которого может выступать недиссоциированная молекула гидроперекиси или спирт с α -водородным атомом.

Предложен механизм щелочного разложения гидроперекиси в шестичленном циклическом активном комплексе^{3, 57}:



По-видимому, в шестичленном циклическом активном комплексе происходит молекулярное разложение комплексов щелочных ОП с гидроперекисью и водой. Однако, как показывает анализ продуктов²⁹, такой механизм не имеет места при распаде иссольватированных щелочных ОП в углеводородах. По-видимому, важную роль при молекулярном разложении солей гидроперекисей с выделением кислорода играет их сольватация с образованием водородной связи.

Разложение гидроперекиси и ее соли в воде по свободно-радикальному механизму может быть вызвано следами металлов переменной валентности. Об этом свидетельствует уменьшение скорости образования кислорода добавками малых количеств ЭДТА⁵⁸.

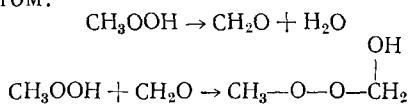
Недавно⁵⁹ изучена кинетика разложения гидроперекиси кумила в присутствии NaOH в различных растворителях. Исследовано щелочное разложение дигидроперекисей *m*- и *n*-дизопропилбензолов в водном растворе, а также распад кристаллогидратов их динатриевых солей^{60, 61}. Первичным продуктом щелочного распада дигидроперекисей являются оксигидроперекиси, а конечными продуктами — карбинолы, ацетилензолы, карбоновые кислоты. Авторы⁶¹ предполагают образование атомарного кислорода, который окисляет первичные продукты распада. По нашему мнению, образование кислот объясняется реакцией соли дигидроперекиси с кетоном, образующимся в качестве промежуточного продукта.

Предложен способ щелочного разложения гидроперекисей на ионно-обменной смоле, содержащей активную группу четвертичного аммонийного основания⁶².

Первичные и вторичные гидроперекиси разлагаются в щелочной среде значительно быстрее, чем третичные. Однако натриевые соли гидроперекисей, содержащих α -водород, также могут быть получены и в некоторых случаях выделены⁶³. Основными продуктами щелочного разложения первичных и вторичных гидроперекисей являются соответственно альдегид или кетон; могут образоваться также спирты и кислоты. При щелочном разложении низших первичных алкилгидроперекисей образуется водород. Краткий обзор реакций щелочного разложения первичных алкилгидроперекисей приведен в работе⁶⁴.

Метилгидроперекись в щелочном растворе разлагается с образованием водорода, метилового спирта и муравьиной кислоты⁶⁵. Этилгидроперекись разлагается с выделением очень малого количества газа, но при добавке формальдегида выделяется водород. Он образуется за счет щелочного разложения алкилоксиметилперекиси, которая является про-

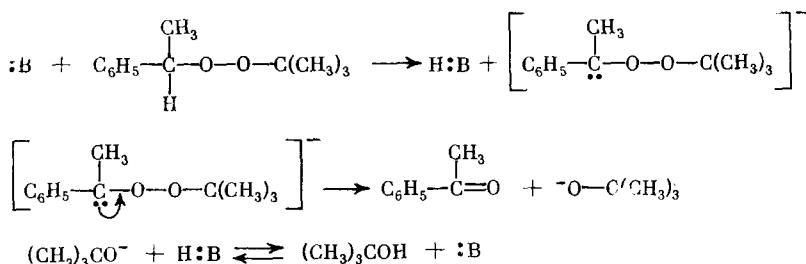
межуточным продуктом:



Рихе⁶⁶ получил метилоксиметилперекись и этилоксиметилперекись. Было подтверждено, что эти перекиси разлагаются в щелочной среде с образованием водорода, муравьиной кислоты и спирта, а во втором случае — также ацетальдегида.

Позднее⁶⁴ показано, что *n*-бутил-1-оксиэтил- и 1-оксибуттилперекиси, в отличие от *n*-бутилоксиметилперекиси, разлагаются в присутствии основания с образованием очень малого количества газа. Поэтому сделан вывод, что водород образуется из оксиметилперекисной группы $\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$.

В щелочной среде легко разлагаются не только гидроперекиси, но и перекиси, содержащие атом водорода, в α -положении⁶⁷. Разложению легко подвергаются перекисные соединения как с арилалкильными, так и с алкильными радикалами. Например, α -тетралилгидроперекись превращается в α -тетралон. Изопропилгидроперекись быстро образует ацетон⁶⁸. Корнблюм и Де Ла Мар⁶⁷ предложили механизм разложения перекисных соединений, содержащих α -водород, в присутствии основания (B):



Этот механизм нашел широкое распространение (см., например,⁶⁹), однако образование карбаниона при разложении перекисных соединений, особенно алкильных, в воде или малополярном растворителе, кажется маловероятным.

Акрилонитрил не замедляет щелочного разложения гидроперекиси тетралина в спирто-водном растворе. Образования полимера при этом также не наблюдается, в отличие от подобной реакции в нейтральном растворе. Это можно объяснить тем, что при щелочном разложении гидроперекиси свободные радикалы не образуются⁷⁰.

Сыркин и Моисеев⁷¹ высказали предположение, что реакции щелочного разложения диалкилперекисей, содержащих α -водород, проходят в циклическом активном комплексе.

Кинетика щелочного разложения гидроперекисей с α -водородом изучена недавно^{40, 41, 72}. Хоффман и сотр.⁷² исследовали кинетику разложения гидроперекисей 4-*n*-гептила, циклогексила, тетралила, α -фенилэтала и кумила в метиловом спирте в присутствии гидроокиси натрия или калия. Среди продуктов разложения наряду с кетонами найдены соответствующие спирты. При исследовании кинетики процесса воспроизводимые результаты получены лишь для гидроперекисей тетралила и α -фенилэтала. Добавки небольшого количества комплексона III не изменили скорости разложения гидроперекиси тетралила, несколько замедляли разложение гидроперекиси α -фенилэтала, подавляли разложение

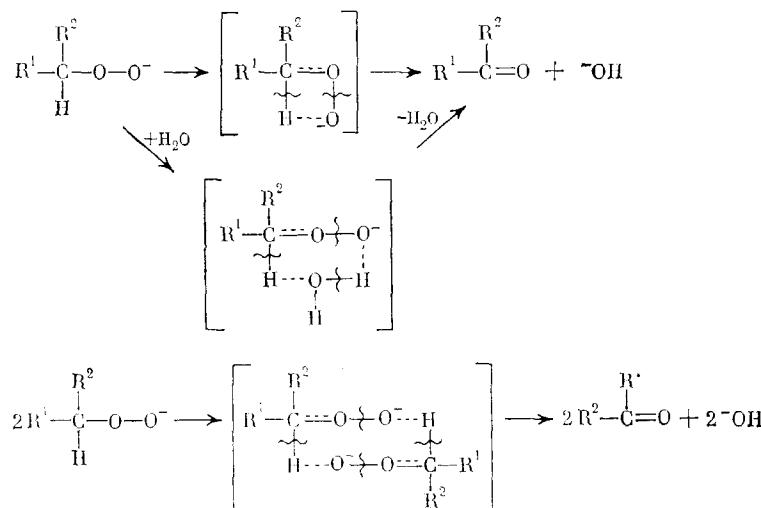
ние других исследованных гидроперекисей (при 40°). Ингибирующее влияние комплексона объяснено тем, что разложение этих гидроперекисей происходит по радикальному механизму под действием следов ионов тяжелых металлов. Образование спиртов объясняется протеканием свободно-радикальных реакций. Доля спиртов при разложении гидроперекисей тетралила и α -фенилэтила незначительна. Сделан вывод, что щелочное разложение этих гидроперекисей протекает по механизму Корнблюма и Де Ла Мара.

Исследована кинетика разложения щелочных солей гидроперекисей *втор*-бутила и α -фенилэтила⁴¹, а также замещенного бензила⁴⁰ в водных растворах. Константа скорости первого порядка разложения перекисного соединения линейно растет с повышением его начальной концентрации. Это можно объяснить тем, что разложение протекает параллельно по реакциям первого и второго порядка:

$$w_{\text{эфф}} = k_1 c + k_2 c^2; k_{\text{эфф}} = k_1 + k_2 c$$

Из прямых, полученных в координатах $k_{\text{эфф}} - c_0$, вычислены значения констант скорости реакций первого и второго порядка при различных температурах. Скорость разложения соли гидроперекиси в воде не зависит от природы щелочного катиона (литий, натрий, калий)^{40, 41}. Для разложения соли гидроперекиси *втор*-бутила $k_1 = 4,1 \cdot 10^8 \cdot \exp(-21\,000/RT)$ сек⁻¹, $k_2 = 3,2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-24\,700/RT)$ л/моль·сек, для распада соли гидроперекиси α -фенилэтила $k_1 = 5,0 \cdot 10^8 \exp(-16\,500/RT)$ сек⁻¹, $k_2 = 6,7 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-23\,000/RT)$ л/моль·сек⁴¹. Замена этильной группы вторичной гидроперекиси на фенильную значительно ускоряет разложение ее щелочной соли. Скорость разложения натриевых солей изомерных гидроперекисей бутила при 90° уменьшается в порядке: первичная > > вторичная > третичная⁴¹.

Несложный состав продуктов (при разложении соли гидроперекиси α -фенилэтила количественно образуются ацетофенон и щелочная гидроперекись) и невысокое значение энергии активации свидетельствуют о том, что разложение перокси-аниона с α -водородом протекает в циклическом активном комплексе. Энергетически наиболее выгодными являются шестичленные активные комплексы, поэтому вероятно образование комплекса с участием воды. В случае реакции второго порядка предполагается образование восьмичленного циклического активного комплекса.



IV. РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

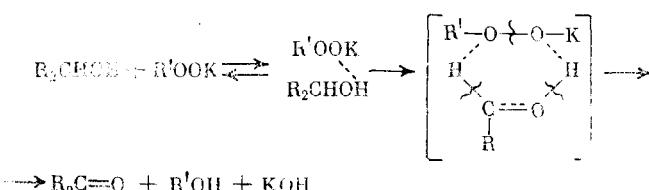
Щелочные ОП легко вступают в реакции нуклеофильного замещения, присоединения и элиминирования. Перокси-анион является нуклеофилом с повышенной реакционной способностью вследствие так называемого α -эффекта.

К нуклеофильному замещению относятся реакции рассматриваемых перекисей с галогеналкилами и галогенангидридами, протекающие с сохранением связи О—O и образованием соответственно диалкилперекисей или эфиров надкислот. Аналогичные реакции с элементоорганическими галогенпроизводными — основной метод получения ОП различных элементов. Реакциями нуклеофильного присоединения являются первичные стадии взаимодействия солей гидроперекисей с карбонильными соединениями и их гетероаналогами. К реакциям нуклеофильного элиминирования можно отнести разложение солей первичных и вторичных гидроперекисей с образованием альдегидов и кетонов, что было обсуждено выше^{41, 67, 72}.

Реакционная способность несольватированных щелочных перекисей изучалась лишь в последнее время^{51, 73–77}. Ранее^{78–86} исследовалась реакции водных щелочных солей гидроперекисей с углеводородами^{79, 80}, спиртами¹³, альдегидами⁸¹, кетонами^{81–84} и нитрилами^{13, 58, 78, 86}. Сообщалось также о сравнительно легко протекающей реакции комплекса ROONa·ROOH с ацетофеноном и бензохиноном^{54, 55}. Оказалось, что даже небольшие добавки воды к несольватированной перекиси сильно снижают скорость ее реакции с органическими соединениями⁵¹, а также могут изменять состав образующихся продуктов⁷⁵.

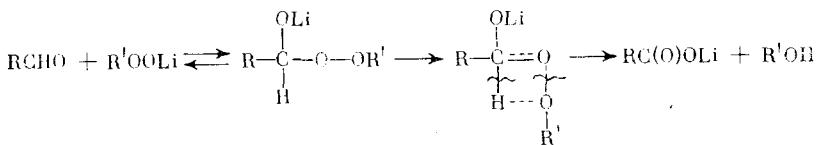
Как уже говорилось, термическое разложение несольватированных щелочных ОП в углеводородных растворах протекает со значительной скоростью лишь при 80–130°²⁹. Однако в углеводородах в присутствии альдегидов, кетонов, спиртов (с α -водородом) и сложных эфиров эти перекиси быстро разлагаются уже при 10–50°^{51, 73, 76, 77}. Скорость разложения перекиси в присутствии указанных соединений увеличивается в ряду ROOLi < ROONa < ROOK. Эти реакции протекают через промежуточные комплексы (со спиртом) или перекисные соединения. Поэтому при избытке органического соединения разложение перекиси описывается кинетическим уравнением первого порядка и имеет нулевой или даже отрицательный порядок по другому компоненту^{51, 73, 76}.

С увеличением начальной концентрации дифенилметилового спирта константа скорости разложения кумилпероксикалия сначала увеличивается, проходит через максимум при эквимолярном соотношении реагентов, затем уменьшается. Такой характер зависимости свидетельствует об образовании комплекса перекиси со спиртом в соотношении 1:1, который легко разлагается с потерей перекисного кислорода. Комплекс может быть образован за счет водородной связи. Предложен механизм разложения таких комплексов через шестичленное циклическое переходное состояние⁷⁸:



Вычислены кинетические параметры разложения комплексов кумилпероксида калия с дифенилметиловым и α -фенилэтиловым спиртом в бензole. Для комплекса с дифенилметиловым спиртом $k=2,0 \cdot 10^9 \cdot \exp(-18\ 300/RT)$ сек $^{-1}$, для комплекса с α -фенилэтиловым спиртом $k=2,5 \cdot 10^9 \cdot \exp(-18\ 500/RT)$ сек $^{-1}$.

Подробно исследованы кинетика и механизм реакции кумилпероксида лития с бензальдегидом и его замещенными при 20—40°⁷⁶. С увеличением начальной концентрации альдегида константа скорости разложения перекиси сначала линейно растет, затем рост замедляется и прекращается. Аналогичная зависимость получена для реакции кумилпероксида калия с ацетофеоном, ацетоном и метилэтилкетоном⁵¹. Такой характер зависимости скорости разложения перекиси от концентрации карбонильного соединения объясняется образованием промежуточной перекиси вследствие обратимого нуклеофильного присоединения перекиси-группы к карбонильному углероду. Разложение промежуточной перекиси протекает через циклическое переходное состояние⁷⁶:



В табл. 6 приведены значения кинетических параметров разложения кумилпероксида лития в бензole в присутствии бензальдегида и его

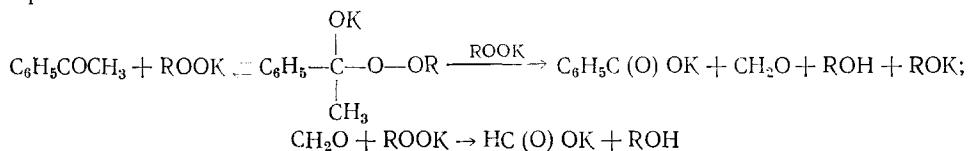
ТАБЛИЦА 6

Кинетические параметры разложения кумилпероксида лития (0,1 моль/л) в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (0,4 моль/л) в бензоле⁷⁶

Заместитель X	$k \cdot 10^5$, сек $^{-1}$ (при 30°)	E, ккал/моль	Ig A
H	17,0	22,8	12,7
n-Cl	13,8	22,0	12,0
n-Br	15,8	22,8	12,7
n-CH ₃ O	29,2	18,3	9,7

замещенных. Измерения проведены при избытке альдегида, когда равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования промежуточного перекисного соединения.

Взаимодействие кумилпероксида калия с ацетофеоном можно изобразить схемой⁵¹:



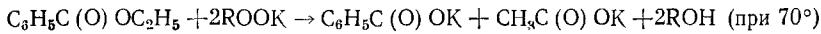
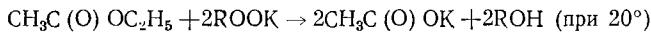
В табл. 7 приведены значения кинетических параметров разложения кумилпероксида калия в присутствии кетонов. Данные получены при избытке кетона, когда дальнейшее увеличение его концентрации мало влияет на скорость разложения перекиси. Кинетические параметры табл. 6 и 7 относятся к наиболее медленной стадии — разложению промежуточной перекиси.

ТАБЛИЦА 7

Кинетические параметры разложения кумилпероксида калия
(0,1 моль/л) в присутствии кетонов (0,4 моль/л) в бензоле

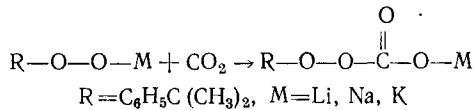
Кетон	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$ (при 20°)	$E, \text{ккал/моль}$	$\lg A$
Ацетофенон	5,5	16,4	9,0
Метилэтилкетон	2,8	14,7	7,4
Ацетон	4,7	15,5	8,2

Щелочные ОП взаимодействуют со сложными эфирами по схемам⁷⁷:

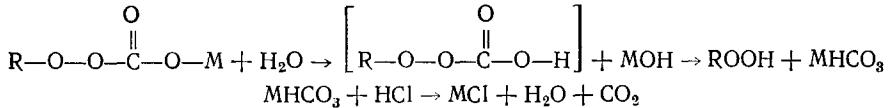


Первой стадией реакции, по-видимому, также является нуклеофильное присоединение перокси-группы к карбонильному углероду. В данном случае эта стадия является наиболее медленной. Поэтому наблюдается первый порядок по каждому реагенту и общий второй порядок.

Известно, что двуокись углерода легко выделяет гидроперекись из ее щелочной соли в водном растворе. Эта реакция широко используется для выделения и очистки гидроперекисей. В отсутствие воды соли гидроперекисей в бензоле присоединяются к двуокиси углерода с образованием щелочных солей арилалкилмононадугольных кислот^{74, 75}:



Эти соединения гидролизуются водой с образованием гидроперекиси, а при подкислении выделяется и двуокись углерода. По-видимому, вначале образуется неустойчивая арилалкилмононадугольная кислота, которая разлагается на гидроперекись и двуокись углерода^{74, 75}:

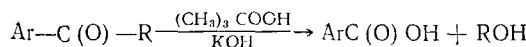


В работах⁷⁹⁻⁸⁴ исследовались реакции углеводородов, альдегидов и кетонов с гидроперекисями *трет*-бутила и кумила в присутствии гидропероксида калия. Промежуточным продуктом реакции является, несомненно, гидрат соли гидроперекиси, который образуется быстро. Углеводороды (бензол, кумил, *n*-ксилол, этилбензол, *трет*-бутилтолуол, тетралин, *n*-цимол) при 70—80° восстанавливают гидроперекиси до спиртов; кислород выделяется только при нагревании в бензоле. Алкильные группы ароматических углеводородов окисляются до спиртовых, альдегидных, кетонных или карбоксильных групп^{79, 80}. Так, *n*-ксилол в основном превращается в *n*-метилбензальдегид и соответствующую кислоту. *n*-*трет*-Бутилтолуол окисляется до *n*-*трет*-бутилбензилового спирта, *n*-*трет*-бутилбензальдегида и *n*-*трет*-бутилбензойной кислоты, а этилбензол — до ацетофенона и бензойной кислоты. Авторы⁷⁹ предположили, что калиевая соль гидроперекиси дает комплекс с углеводородом, который перегруппированывается с образованием продуктов окисления. Однако позднее⁵⁰ было показано, что разложение гидрата кумилпероксида калия в углеводороде частично проходит с образованием свободных радикалов,

которые инициируют радикально-цепное окисление углеводородов выделяющимся кислородом.

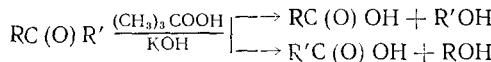
Муравьиный, уксусный и пропионовый альдегиды окисляются гидроперекисью в водном щелочном растворе при 25—35° до соответствующих кислот⁸¹. Реакция протекает через промежуточное перекисное соединение, которое образуется при обратимом присоединении пероксициона к карбонильному углероду и разлагается по ионному механизму⁸¹.

Исследована реакция гидроперекиси *трет*-бутила с кетонами в присутствии гидроокиси калия в хлорбензоле при 80°⁸²⁻⁸⁴. Диарилкетоны — бензофенон, *n*-нитробензофенон и флуоренон⁸² не изменяются в указанных условиях. Основные продукты окисления арилалкилкетонов — соответствующая бензойная кислота и спирт, полученный из алкильной группы кетона⁸³:

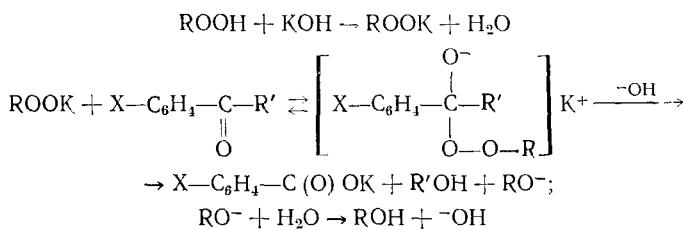


Так, при окислении ацетофенона и *n*-метилацетофенона образуются главным образом метиловый спирт и соответственно бензойная или *n*-толуиловая кислота.

Алифатические кетоны реагируют по двум направлениям:

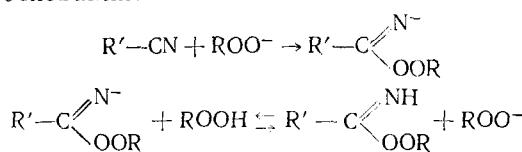


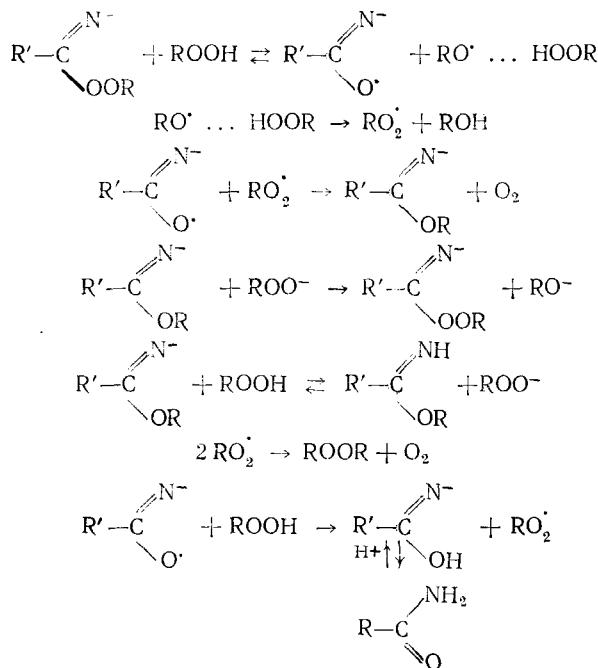
Маруяма^{83, 84} предложил механизм реакции:



Результаты этих исследований значительно отличаются от полученных в работе⁵¹. При окислении ацетофенона водной калиевой солью гидроперекиси в бензоле при 70° найдены бензойная и муравьинная кислоты⁸¹. На моль окисленного кетона расходуется не один, а около трех молей перекиси.

Карааш с сотр.¹³ установили, что разложение гидроперекиси кумиля в присутствии 3 мол.% ее натриевой соли сильно ускоряется добавкой 3—4% динитрилов, например, сукционнитрила. Гидроперекись при этом быстро разлагается уже при комнатной температуре с образованием диметилфенилкарбинола и кислорода. В такой системе вторичные спирты быстро окисляются до кетонов. Авторы¹³ предполагали, что нитрилы образуют комплексы с гидроперекисью, которые легко разлагаются без образования свободных радикалов. Позднее^{85, 86} установлен радикально-цепной механизм реакции. Бергер⁸⁶ предложил схему разложения *трет*-алкильных гидроперекисей в присутствии замещенного бензонитрила и основания:





Первой стадией реакции является присоединение перокси-аниона к нитрильной группе с образованием промежуточной перекиси. Эта перекись разлагается по связи О—О с образованием алкокси-радикала и стабильного анион-радикала $\text{R}'-\overset{\text{N}^-}{\text{C}}\backslash\text{O}^\cdot$. Радикалы взаимодействуют

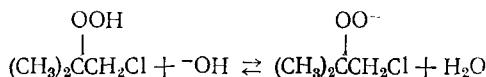
с гидроперекисью, давая перокси-радикал. Реакции последнего приводят к образованию кислорода. Согласно схеме, одна молекула нитрила разлагает несколько молекул гидроперекиси; нитрил постепенно превращается в амид.

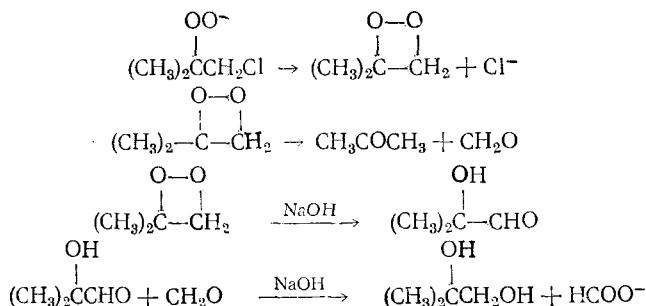
Перокси-анион, содержащий в своем составе нитрильную группу, неустойчив. Так, гидроперекись $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{OOH}$, в отличие от других третичных гидроперекисей, легко разлагается в присутствии щелочи. Продуктами распада являются ацетон и цианат-ион⁸⁷.

Для исследования факторов, определяющих величину α -эффекта в нуклеофилах, изучена реакционная способность перокси-анионов в реакциях замещения у насыщенного и ароматического атома углерода, а также в реакциях с карбонильным и нитрильным атомами углерода в водном растворе⁷⁸.

Исследована кинетика реакций между органическими галогенпроизводными (*o*-хлорбензилхлорид, аллилбромид, пропилбромид) и *трет*-бутилпероксидом калия при 30 и 50° в метиловом спирте⁸⁸. Энергия активации равна 21–23 ккал/моль. Близки к этим значениям энергии активации для реакций органических галогенпроизводных с алкоголятом.

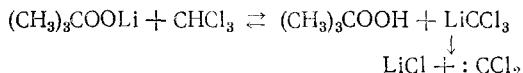
Внутримолекулярная реакция перокси-аниона с галогенпроизводным протекает при разложении хлор-*трет*-бутилгидроперекиси в водно-метанольном растворе NaOH при 16–40°⁸⁹.





Распад промежуточного 1,2-диоксетана является лимитирующей стадией. При исходных эквимолярных концентрациях гидроперекиси и щелочи 1,2-диоксстан распадается с образованием ацетона и формальдегида. При избытке NaOH становится значительной скорость превращения 1,2-диоксетана в оксиальдегид.

Петухов с сотр.⁹⁰ изучили взаимодействие трет-бутилпероксида лития с полигалогенметанами. Промежуточным продуктом является, как и при реакции полигалогенстанов с литийалкилами, галогенметильное производное лития, которое распадается с образованием галогенкарбена.



Образование галогенкарбенов доказано получением галогениоркарана в присутствии циклогексена.

V. ПРИМЕНЕНИЕ

Синтез органических и металлоорганических перекисей. Наиболее часто используемый способ основан на реакции нуклеофильного замещения атома галогена в соответствующем органическом или металлоорганическом соединении (см. обзоры по перекисям^{1-5, 91-97}):



R и R' — органический или элементоорганический радикал, X=Cl, Br; M=Li, Na, K.

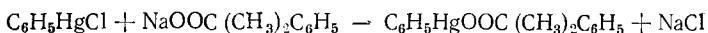
При синтезе перекисей, устойчивых к гидролизу, можно применять водную соль, полученную при реакции гидроперекиси с водной щелочной гидроперекисью^{7, 11, 98}. Реакция проходит при 20° или небольшом нагревании в органическом растворителе, в котором щелочной галогенид нерастворим (углеводород, спирт, смесь спирта с кетоном)⁹⁹. Однако следует учитывать, что первичные и вторичные спирты, а также кетоны сравнительно легко окисляются солями гидроперекисей^{51, 73}.

При взаимодействии солей гидроперекисей с хлорангидридами кислот получают эфиры надкислот¹⁰⁰⁻¹⁰².

Наиболее чистые металлоорганические перекиси (МОП) с лучшим выходом получают на основе безводных солей, образованных при реакции гидроперекисей с амидами натрия²⁰⁻²³, калия²⁵, гидридом натрия¹⁸ и трет-бутилатом лития¹⁷. Лучшими растворителями для синтеза МОП являются углеводороды, которые наиболее инертны к исходным соединениям и к полученной перекиси. В качестве растворителя можно использовать спирт¹⁰³⁻¹⁰⁵, если исходное МОС и перекисный продукт не подвергаются алкоголизу. Однако соль, полученная по реакции гидроперекиси с метилатом натрия (калия), может содержать вследствие равновесия некоторое количество алкоголята²¹.

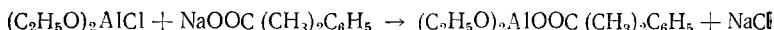
Когда МОС гидролизуется слабо, применяют водные соли (гидраты), получаемые по реакции гидроперекиси с KOH в среде углеводорода. Однако недавно отмечено, что метод, основанный на реакции гидроперекиси с основанием (KOH, пиридин)^{106, 107}, не подходит для получения больших количеств диалкил-*трет*-бутилпероксифосфатов вследствие образования побочных продуктов¹⁰⁸. Лучшим является метод с применением безводной соли гидроперекиси.

Разуваев и Федотова¹⁰⁹ впервые получили ртутьорганическую перекись по реакции:



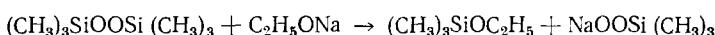
Аналогично получены другие ртутьорганические перекиси^{110–112}. При реакции хлорной ртути с ROONa в смеси бензола с эфиром получена бис(кумилперокси)рутуть¹¹³, а с надкислотой и NaOH в воде — ртутная соль надкислоты¹¹⁴.

Разуваев и Граевский с сотр.^{115–117} впервые получили также ОП алюминия по реакции:

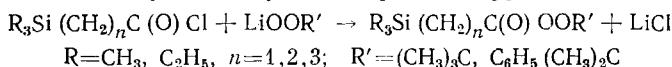


Так же получены ОП бора^{118–119} и таллийорганическая¹²⁰ перекись.

Синтез МОП элементов IV группы периодической системы подробно описан в обзоре¹²¹. С использованием солей гидроперекисей получены МОП кремния¹⁹, германия^{21, 122}, олова^{20, 21, 103–105, 123}, свинца^{20, 21} общей формулы R₃MOOR'. Так, кремнийорганические перекиси R₃SiOOR' получаются с особенно хорошим выходом при взаимодействии триалкил- и трифенилхлорсиланов с безводной солью R'OO[−]Na в аprotонном растворителе¹⁹. В аналогичные реакции вступает и натриевая соль гидроперекиси триметилкремния, которая может быть получена из симметричной перекиси^{124, 125}.

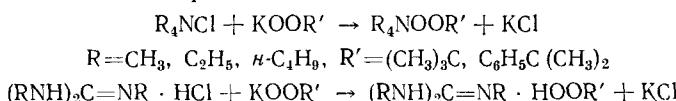


При взаимодействии хлорангидридов кремнийсодержащих карбоновых кислот с безводной солью ROOLi в эфире синтезированы эфиры кремнийорганических надкарбоновых кислот, в которых перекисный кислород отделен от гетероатома углеводородным фрагментом^{126–131}:



С применением щелочных солей гидроперекисей синтезировано большое число ОП фосфора^{108, 132–140}, мышьяка^{141–143}, сурьмы^{141–144}.

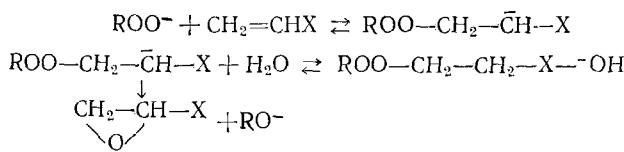
Взаимодействием ROOK с галогенидами тетраалкиламмония¹⁴⁵ и гуанидиния^{146, 147} в метиловом спирте получены соли гидроперекисей и соответствующих азотсодержащих оснований:



При реакции солей гидроперекисей с цианурхлоридом получены перекиси сим-триазина^{148, 149}. Литиевая соль гидроперекиси *трет*-бутила замещает лишь два атома хлора в молекуле цианурхлорида, однако при действии более реакционноспособной калиевой соли гидроперекиси все три атома хлора замещаются на перекисные группы¹⁴⁹.

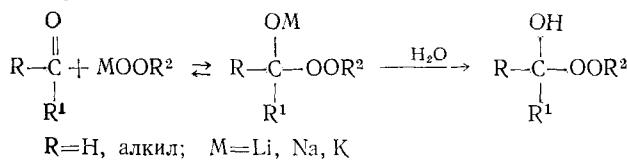
Органические перекиси можно получить также присоединением перокси-аниона к олефинам, содержащим электроноакцепторные замести-

тели $X^{150-152}$. Частично образуется также эпоксид:

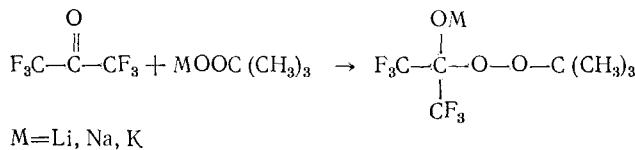


При взаимодействии соли гидроперекиси с алкенилфосфонатами получают пероксиалкилфосфонаты¹⁵³.

Реакция солей гидроперекисей с карбонильными соединениями приводит к α -оксиперекисям^{51, 76, 154}:



Таким методом получены фторированные перекиси, содержащие щелочной металл¹⁵⁵, которые служат инициаторами полимеризации олефинов, особенно фторолефинов.



Как уже указывалось, при реакции безводных щелочных солей гидроперекиси с двуокисью углерода получены перкарбонаты $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{OM}$ ^{74, 75} ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, R — кумил).

Получение гидроперекисей, спиртов и других кислородсодержащих соединений. Окислением литий- и магнийорганических соединений кислородом при -75° получают соли гидроперекисей^{15, 16}, при подкислении которых выделяют гидроперекиси. Выход может достигать 75—85%¹⁶.

Разложение солей гидроперекисей с образованием свободных радикалов используется для инициирования окисления углеводородов, например, кумола до гидроперекиси¹⁵⁶⁻¹⁵⁹. При кислотном разложении гидроперекиси кумила получают фенол и ацетон, а при щелочном расщеплении — диметилфенилкарбинол, который дегидратируют в α -метилстирол¹⁶⁰.

Получение солей гидроперекисей широко используется при выделении гидроперекисей из реакционных смесей, получаемых окислением углеводородов, а также для очистки гидроперекисей^{160, 161}.

Щелочные органические перекиси — промежуточные продукты при получении неорганических перекисных соединений щелочных металлов. Щелочные алкоголяты вторичных спиртов при $0-20^\circ$ легко окисляются кислородом с образованием неорганических перекисных соединений щелочных металлов^{37-39, 162}. В зависимости от условий (природа щелочного металла, растворителя, добавка) образуется гидроперекись, перекись или надперекись щелочного металла. Промежуточными продуктами окисления являются малоустойчивые щелочные соли гидроперекисей вторичных спиртов $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OONa}$ и $\text{R}_2\text{C}(\text{ONa})\text{OONa}$, которые распадаются на кетон и неорганическое перекисное соединение. Наибольший интерес представляет получение надперекиси натрия NaO_2 при катализитическом окислении натрия в мягких условиях в аprotонных полярных

органических растворителях^{163, 164}. Катализаторами служат ароматические кетоны, углеводороды, азотсодержащие соединения, легко образующие с щелочным металлом органические соединения (кетил или комплекс). При его окислении образуется надперекись и регенерируется катализатор. Такой синтез NaO_2 можно проводить при $0\text{--}20^\circ$ и атмосферном давлении. В промышленности NaO_2 получают окислением Na_2O_2 при высоких давлениях и температуре¹⁶².

Другие области применения. Соли гидроперекисей применяются в качестве инициаторов полимеризации олефинов¹⁶⁵. Полимеризацию этилена проводят при $145\text{--}175^\circ$ и давлении $200\text{--}1000$ at в среде спирта, углеводорода или воды. Можно получать сополимеры этилена со стиролом, α -метилстиролом, метилвинилкетоном, винилпиридином, акриловой и метакриловой кислотами, метил- и этилакрилатом, метакриламидом, а также полимеризовать указанные индивидуальные винильные соединения¹⁶⁵. Недавно соли гидроперекисей предложены в качестве компонентов моющих средств¹⁶⁶.

В отличие от ОП лития, натрия и калия, соответствующие соединения магния и щелочно-земельных металлов изучены очень мало. По-видимому, это объясняется их нерастворимостью в органических растворителях. Известно лишь несколько работ, где описан синтез ОП этих металлов взаимодействием гидроперекисей (или надкислот) с соответствующими основаниями (окись¹⁶, гидрид¹⁸, магнийорганическое соединение¹⁶⁷). Так, при реакции гидроперекиси с окисями стронция и бария получены соли $M(\text{OOC(CH}_3)_3)_2$ ¹⁶, $M=\text{Sr}, \text{Ba}$. Соли надуксусной кислоты получены при взаимодействии гидридов кальция и бария с надкислотой в тетрагидрофуране¹⁸.

Взаимодействием магнийорганических соединений $\text{ROMgC}_5\text{H}_{11}$, ROMgR' и $\text{R}_2'\text{Mg}$ с гидроперекисью кумила или с перекисью водорода в эфире при 0° получены ОП магния ROMgOOR^2 , ROMgOOMgOR и $\text{R}'\text{MgOOMgR}'$ ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$)¹⁶⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов. Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», М., 1966.
2. G. Sosnovsky, J. H. Brown, Chem. Rev., 66, 529 (1966).
3. A. G. Davies, Organic Peroxides, Butterworths, London, 1961.
4. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М., 1964, стр. 56.
5. G. A. Razuvaev, V. A. Shushunov, V. A. Dodonov, T. G. Britkina, Organic Peroxides, vol. III, ed. D. Swern, Wiley-Intersci. N. Y., 1972, p. 141.
6. H. Hock, S. Lang, Ber., 77, 257 (1944).
7. F. H. Dickey, E. R. Bell, Пат. США 2403709 (1946); С. А., 40, 6496 (1946).
8. В. А. Беляев, М. С. Немцов, Ж. общ. химии, 31, 3855 (1961).
9. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госхимиздат, М., 1963, стр. 68.
10. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
11. T. W. Campbell, G. M. Copper, Там же, 73, 1788 (1951).
12. N. Kornblum, H. E. De La Mare, Там же, 74, 3079 (1952).
13. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, B. Bischof, J. Org. Chem., 17, 207 (1952).
14. В. А. Беляев, М. С. Немцов, Ж. общ. химии, 31, 3861 (1961).
15. C. Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955).
16. H. Hock, F. Ernst, Ber., 92, 2716, 2723 (1959).
17. Н. А. Соколов, Тр. по химии и технол., Горький, 1965, вып. 3, стр. 215.
18. A. D'Ans, H. Gold, Chem. Ber., 92, 2559 (1959).
19. B. Bressel, A. Blaschette, Z. anorg. allg. Chem., 377, 196 (1970).
20. A. Rieche, J. Dahlmann, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, 1, 491 (1959).
21. A. Rieche, J. Dahlmann, Lieb. Ann. Chem., 675, 19 (1964).
22. Н. А. Соколов, Л. Н. Четырбок, В. А. Шушунов, Ж. общ. химии, 33, 2027 (1963).

23. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1962, вып. 1, стр. 58.
24. Н. А. Соколов, Л. Г. Эльблаус, Авт. свид. СССР № 222356 (1968); Бюлл. изобр., 1968, № 23, 12.
25. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, Ж. общ. химии, 40, 209 (1970).
26. Руководство по препаративной неорганической химии, ред. Г. Брауэр, ИЛ, М., 1956, стр. 234.
27. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, в сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 58.
28. Т. И. Юрченко, А. Н. Лобанова, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и атоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 143.
29. Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, Ю. А. Александров, ДАН СССР, 217, 1337 (1974).
30. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973, стр. 105.
31. Т. В. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 638.
32. A. Le Berre, Bull. soc. chim. France, 1961, 1198.
33. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Ж. общ. химии, 26, 1968 (1956).
34. В. А. Шушунов, Н. А. Соколов, Ж. физ. химии, 32, 1796 (1958).
35. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1959, вып. 1, стр. 29.
36. Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, В. П. Верхова, Там же, 1968, вып. 3, стр. 26.
37. A. Le Berre, P. Goasguen, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1682.
38. В. В. Перешина, Н. А. Соколов, В. А. Шушунов, Г. А. Абакумов, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1966, вып. 1, стр. 167.
39. Н. А. Соколов, В. В. Перешина, Г. А. Абакумов, Ж. общ. химии, 37, 386 (1967).
40. Н. А. Соколов, А. Х. Салькаева, В. М. Шекунова, Ю. А. Александров, В Все-союзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Краткие тезисы докл., Горький, 1973, стр. 137.
41. Н. А. Соколов, Х. А. Азигова, Л. А. Адаскалица, Ж. общ. химии, 44, 1636 (1974).
42. N. A. Milas, S. M. Djokic, J. Am. Chem. Soc., 84, 3098 (1962).
43. A. G. Davies, J. E. Packer, J. Chem. Soc., 1959, 3164.
44. L. G. Humber, J. Org. Chem., 24, 1789 (1959).
45. W. C. Smit, Rec. trav. chim., 49, 675 (1930).
46. Н. А. Соколов, Г. Я. Перчугов, В. А. Шушунов, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1970, вып. 2, стр. 45.
47. E. F. Caldin, G. J. Long, J. Chem. Soc., 1954, 3737.
48. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», М., 1964, стр. 34.
49. Н. А. Колесников, ДАН СССР, 64, 99 (1949).
50. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, Ж. орг. химии, 8, 751 (1972).
51. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, З. М. Череповицкая, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1974, вып. 4, стр. 45.
52. M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 76, 5981 (1954).
53. Н. А. Высоцкая, Успехи химии, 52, 1843 (1973).
54. В. А. Беляев, М. С. Немцов, Ж. общ. химии, 32, 3113 (1962).
55. В. А. Беляев, М. С. Немцов, Там же, 32, 3483 (1962).
56. Л. Г. Усова, Канд. дисс., Горьковский ун-т, 1975.
57. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 59.
58. D. B. Denney, J. D. Rosen, Tetrahedron, 20, 271 (1964).
59. I. Vodnar, L. Cristea, Rev. Chim. (RSR), 22, 579 (1971); РЖХим., 1972, 9Б1024.
60. В. А. Воробьев, Н. Г. Костюк, М. С. Беленький, Нефтехимия, 10, 577 (1970).
61. М. С. Беленький, О. С. Владычиц, В. А. Воробьев, Н. Л. Маурина, Хим. пром., 1974, 264.
62. I. Vodnar, Пат. Румынии 53557 (1968); РЖХим., 1973, 5Н170.
63. H. Hock, S. Lang, G. Knauel, Ber., 83, 227 (1950).
64. L. J. Durham, C. F. Wurster, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 80, 332 (1958).
65. A. Rieche, F. Hitz, Ber., 62, 2458 (1929).
66. A. Rieche, Там же, 63, 2642 (1930).
67. N. Kornblum, H. E. De La Mare, J. Am. Chem. Soc., 73, 880 (1951).
68. S. S. Medwedew, E. N. Alexeyeva, Ber., 65, 133 (1932).
69. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, «Химия», М., 1964, стр. 16.
70. J. E. Hay, N. M. Johnstone, C. F. H. Tipper, R. K. Williams, J. Chem. Soc., 1954, 629.
71. Я. К. Сыркин, И. М. Мусеев, Успехи химии, 29, 425 (1960).
72. R. Hofmann, H. Hübner, G. Just, L. Krätsch, A. K. Litkowez, W. Pritzkow, W. Role, M. Wahren, J. prakt. Chem., [4], 37, 102 (1968).

73. Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, Х. Х. Салькаева, Тр. по химии и хим. технол., 1974, вып. 4, стр. 48.
74. Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, Авт. свид. СССР № 400573 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 40, 66.
75. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, Ж. общ. химии, 42, 1866 (1972).
76. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, С. А. Попова, Тр. по химии и хим. технол., Горький, 1974, вып. 4, стр. 42.
77. Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, В Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, краткие тезисы докладов, Горький, 1973, стр. 191.
78. J. E. McIsaac, L. R. Subbaraman, J. Subbaraman, H. A. Mulhausen, E. J. Behrman, J. Org. Chem., 37, 1037 (1972).
79. R. Goto, K. Maruyama, H. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 80, 521 (1959); РЖХим., 1960, 30760.
80. K. Maruyama, R. Goto, N. Kawaguti, G. Kitamura, Там же, 81, 1883 (1960); РЖХим., 1962, 22Ж 35.
81. O. Soga, K. Maruyama, R. Goto, Там же, 81, 668 (1960); РЖХим., 1961, 14Ж 93.
82. K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1516 (1960).
83. K. Maruyama, Там же, 34, 102 (1961).
84. K. Maruyama, Там же, 34, 105 (1961).
85. H. Berger, A. F. Bickel, Trans. Faraday Soc., 57, 1325 (1961).
86. H. Berger, Там же, 58, 1137 (1962).
87. L. Dolog, W. Vogt, Tetrahedron Letters, 1966, 5169.
88. G. M. Coppinger, T. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 73, 1789 (1951).
89. W. H. Richardson, V. F. Hodge, Там же, 93, 3996 (1971).
90. Б. И. Рабосин, С. Ф. Жильцов, Г. Г. Петухов, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 14, 1047 (1971).
91. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, «Гостехиздат», М., 1949, стр. 51, 59, 81.
92. В. Карножицкий, Органические перекиси, ИЛ, М., 1961, стр. 30, 50, 56.
93. Г. А. Разуваев, в сб. Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 198.
94. Т. И. Юрженко, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 9.
95. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», М., 1972, стр. 83, 194.
96. R. Hiatt, в сб. Organic Peroxides, v. 3, ed. D. Swern, Wiley-Intersci., N. Y., 1972, р. 6.
97. Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1769.
98. К. И. Иванов, Т. А. Благова, Ж. общ. химии, 22, 784 (1952).
99. F. F. Rust, F. H. Seibold, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 72, 338 (1950).
100. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, В. А. Пучин, Л. М. Апарович, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 64.
101. Т. И. Юрженко, В. А. Федорова, Там же, стр. 71.
102. В. В. Шибанов, В. А. Федорова, Т. И. Юрженко, В Всесоюзн. конф. по химии органических перекисных соединений, Краткие тезисы докл., Горький, 1973, стр. 178.
103. A. Rieche, T. Bertz, Angew. Chem., 70, 507 (1958).
104. A. Rieche, T. Bertz, Пат. ГДР 20284 (1960); РЖХим., 1962, 4 Л 116.
105. A. Rieche, T. Bertz, Пат. ФРГ 1081891 (1960); РЖХим., 1962, 5 Л 111.
106. A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Chem. Ber., 95, 381 (1962).
107. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, J. Org. Chem., 34, 968 (1969).
108. G. Sosnovsky, E. H. Zaret, Z. Naturforsch., 30b, 732 (1975).
109. Г. А. Разуваев, Е. И. Федотова, ДАН СССР, 169, 355 (1966).
110. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ж. общ. химии, 41, 1881 (1971).
111. В. П. Масленников, В. И. Бузулуков, Ж. общ. химии, 42, 474 (1972).
112. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Там же, 42, 2583 (1972).
113. В. И. Бузулуков, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Н. П. Случевская, Там же, 44, 1554 (1974).
114. B. S. Wildi, J. S. Dunn, Пат. США 2957935 (1960); С. А., 55, 4438 (1961).
115. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, Ж. общ. химии, 32, 1006 (1962).
116. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, В. Н. Захарова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 1555.
117. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, К. С. Минскер, М. Д. Белова, ДАН СССР, 152, 114 (1963).
118. Г. И. Макин, В. П. Масленников, Ю. А. Александров, Ж. общ. химии, 43, 2270 (1973).
119. В. П. Масленников, Г. П. Герберт, Г. Ф. Ходалев, Там же, 40, 245 (1970).
120. А. Н. Брюханов, В. П. Масленников, В. Г. Мейеров, Ю. А. Александров, Там же, 43, 214 (1973).

121. D. Brandes, A. Blaschette, J. Organomet. Chem., 78, 148 (1974).
122. A. Rieche, J. Dahlmann, Angew. Chem., 71, 194 (1959).
123. D. L. Alleston, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1962, 2465.
124. D. Brandes, A. Blaschette, J. Organomet. Chem., 49, C6 (1973).
125. D. Brandes, A. Blaschette, Там же, 73, 217 (1974).
126. Т. Н. Бревнова, О. Ф. Рачкова, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 39, 1788 (1969).
127. Т. Н. Бревнова, О. Ф. Рачкова, Н. С. Вязанкин, Там же, 40, 1760 (1970).
128. Т. Н. Бревнова, О. Ф. Рачкова, О. И. Кошелева, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2348.
129. Т. Н. Бревнова, О. Ф. Рачкова, Л. Н. Ницратова, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 43, 2228, (1973).
130. О. Ф. Рачкова, Канд. дисс., Горьковский ун-т, 1974.
131. Г. А. Разуваев, Т. Н. Бревнова, Н. Ф. Черепенникова, С. Х. Ратушная, Ж. общ. химии, 46, 857 (1976).
132. J. B. Harrison, O. Mageli, Пат. США 2960526 (1960); РЖХим., 1962, 2П98.
133. Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, ДАН СССР, 168, 113 (1966).
134. Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, Ж. общ. химии, 41, 1644 (1971).
135. В. П. Масленников, В. П. Сергеева, Там же, 40, 1906 (1970).
136. Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, в сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 106.
137. R. C. P. Cabbon, C. Hewlett, J. Chem. Soc. (C), 1970, 501.
138. Т. И. Юрженко, А. Г. Бабяк, Ж. общ. химии, 40, 1662 (1970).
139. Т. И. Юрженко, А. Г. Бабяк, Там же, 41, 1454 (1971).
140. А. Г. Бабяк, Т. И. Юрженко, Н. Д. Бондарчук, Там же, 42, 535 (1972).
141. A. Rieche, J. Dahlmann, D. List, Angew. Chem., 73, 494 (1961).
142. A. Rieche, J. Dahlmann, Пат. ФРГ, 1155127 (1963); С. А., 60, 5554 (1964).
143. A. Rieche, J. Dahlmann, D. List, Lieb. Ann. Chem., 678, 167 (1964).
144. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Т. Г. Брилкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2007.
145. Н. М. Лапшин, М. Ф. Ерыкалова, Н. П. Никулина, Н. А. Соколов, Ж. орг. химии, 6, 2023 (1970).
146. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, Авт. свид. СССР № 360338 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 36, 65.
147. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, Н. Н. Вышинский, О. С. Морозов, Ж. общ. химии, 43, 1356 (1973).
148. J. B. Harrison, O. L. Mageli, Пат. США 3168518 (1965).
149. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, Н. Н. Вышинский, О. С. Морозов, Ж. общ. химии, 42, 2074 (1972).
150. H. Kropf, C. R. Bernert, J. Lütjeus, V. Rawici, T. Weiss, Tetrahedron, 26, 1347 (1970).
151. H. Kropf, M. Ball, Angew. Chem., 83, 915 (1971).
152. H. Kropf, M. Ball, Tetrahedron, 28, 1391 (1972).
153. L. G. Dulog, W. P. Broeckx, Пат. США 3882203 (1972); РЖХим., 1976, 9Н108.
154. Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. М. Шекунова, Ю. А. Александров, О. С. Морозов, в сб. Химия элементоорганических соединений, Горький, 1976, вып. 4, стр. 35.
155. L. R. Anderson, W. B. Fox, C. V. Hardin, C. T. Ratcliffe, Пат. США 3859361 (1972); РЖХим., 1975, 23Н39.
156. В. А. Симанов, М. С. Немцов, Ж. общ. химии, 30, 1420, 2153 (1960).
157. В. А. Симанов, М. С. Немцов, Там же, 32, 2914 (1962).
158. Фраиц, пат. 1287252 (1962); РЖХим., 1963, 21Н74.
159. Хуан Бао-Тун, Ян Жэнь-Чжун, Acta Chim. Sinica, 29, N 3 159 (1963); РЖХим., 1964, 18Н57.
160. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, «Госхимиздат», М., 1963, стр. 112, 123, 169.
161. Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин, Фенолы, «Химия», М., 1974, стр. 191.
162. Н. И. Вольнов, Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочно-земельных металлов, «Наука», М., 1964.
163. A. Le Berre, P. Goasguen, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 1838.
164. Н. А. Соколов, Г. А. Мацулевич, в сб. Неорганические перекисные соединения, «Наука», М., 1975, стр. 95.
165. H. J. Hagemeyer, Пат. США 2772259 (1956); РЖХим., 1959, 37025.
166. D. Boixader, Пат. США 3746656 (1973); РЖХим., 1974, 13Р442.
167. Ю. Н. Барышников, С. В. Вертулюн, Л. Н. Кибако, Всесоюз. совещ. по химии неорганических перекисных соединений, Тезисы докл., Рига, 1973, стр. 20.