

УДК 547.239:547.582:542.97

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков и А. Д. Казарлицкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1526
II. Окислительный аммонолиз ароматических углеводородов	1527
III. Окислительный аммонолиз циклопарафинов и циклоолефинов	1533
IV. Окислительный аммонолиз олефиновых углеводородов	1533
V. Окислительный аммонолиз алкилпиридинов	1534
VI. Некоторые вопросы, связанные с механизмом окислительного аммонолиза органических соединений	1535

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительный аммонолиз — это новый каталитический процесс, включающий сопряженные реакции окисления и аммонолиза. Каждая из этих каталитических реакций — окисление и аммонолиз — давно привлекали внимание исследователей как весьма удобные для технологического оформления методы синтеза кислород- и азотсодержащих продуктов, позволяющие применить доступные виды сырья и дешевые реагенты, такие как кислород воздуха и аммиак.

Каталитическое окисление органических соединений еще в начале XX века нашло промышленное применение для получения фталевого ангидрида, антрахинона, малеинового ангидрида и формальдегида^{1, 2}. Замена дорогих окислителей воздухом при синтезе указанных продуктов оказалась экономически выгодной и поэтому в дальнейшем появилось большое число работ, стремившихся распространить этот метод синтеза на все большее число соединений различных классов. Наряду с разработкой новых окислительных процессов, нашедших применение в промышленности^{3–10}, было получено много данных, позволяющих судить о механизме протекающих при этом реакций. В частности установлено, что каталитическое окисление на окисных катализаторах протекает по радикальному механизму через большое число промежуточных стадий, включающих параллельные и последовательные реакции окисления исходных и образующихся нестабильных и устойчивых промежуточных продуктов^{11–15}.

Каталитический аммонолиз органических соединений менее изучен, однако и в этой области имеется достаточно обширная литература^{16–38}. Эта реакция, как показано Андрусовым³⁹, позволяет получать нитрилы непосредственно из углеводородов. Каталитический аммонолиз предельных углеводородов осуществляется в паровой фазе, как правило, на окисных катализаторах^{28, 29, 40, 41}, однако в отличие от реакции каталитического окисления требует более высоких температур (500—1000°), а выходы целевых продуктов (нитрилов) обычно не превышают 20—25%. Аммонолиз олефиновых углеводородов протекает в несколько более мягких условиях (400—600°)^{32, 42–44}, однако и здесь выход нитрилов также не велик (до 50%). Выходы нитрилов выше (до 90%) при аммо-

нолизе карбоновых кислот в сравнительно мягких условиях⁴⁵. Реакция в этом случае может быть осуществлена в жидкой фазе, в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов. Неплохи выходы также и в отсутствие катализатора⁴⁶.

Если при каталитическом окислении нафталина в зону реакции вводить аммиак, то вместо фталевого ангидрида образуется фталимид, выход которого достигает 50%⁴⁷. В 50-х годах Эршак и Козби с сотрудниками⁴⁸⁻⁵⁰, а также Климатис и Расмуссен^{51, 52} наблюдали образование нитрилов при каталитическом окислении олефинов, нафтеновых углеводородов и алкилбензолов в присутствии аммиака. Аналогичные наблюдения были сделаны и при окислении гомологов пиридина⁵³. В качестве катализаторов таких процессов рекомендуется применять окислы и соли металлов, активированный уголь, силикагель и пр.; не отрицается возможность проведения реакции и без катализатора. Во всех случаях выходы соответствующих алифатических и ароматических нитрилов не превышали 50%, т. е. были такими же, как и при каталитическом аммонолизе.

С другой стороны, известны работы^{54, 55}, авторы которых при парофазном окислении углеводородов, в том числе *p*-цимола и кумола, в присутствии аммиака никаких азотсодержащих продуктов не обнаружили.

Таким образом, к началу 50-х годов имелись наблюдения случайного характера, которые указывали на возможность получения азотсодержащих продуктов при каталитическом окислении углеводородов в присутствии аммиака. Однако никаких сведений о механизме происходящих при этом реакций, о роли кислорода, аммиака и катализаторов в этом процессе в литературе не было.

Систематическое исследование процесса каталитического окисления органических соединений различных классов в присутствии аммиака началось лишь в 50-х годах⁵⁶⁻⁶². Полученные экспериментальные данные показали, что при одновременном присутствии в зоне реакции кислорода и аммиака протекают весьма сложные параллельные и последовательные сопряженные реакции окисления и аммонолиза как исходных углеводородов, так и образующихся при этом промежуточных продуктов. Ведущая роль в этом процессе принадлежит реакции окисления, благодаря цепному характеру которой накапливаются стабильные и нестабильные промежуточные продукты (свободные радикалы, альдегиды, кислоты и др.), легко вступающие во взаимодействие с аммиаком. С другой стороны, в условиях каталитического окисления и аммиак легко превращается в более активные продукты, такие как гидразин, свободные радикалы, которые способны к взаимодействию с углеводородами и с промежуточными продуктами их окисления.

Исходя из такого представления о механизме этого сложного процесса, он получил название окислительного аммонолиза⁵⁷⁻⁵⁹. В зарубежной литературе за последние годы появился близкий по смыслу термин «ammonoxydation»^{63, 64} или для более частного случая — «cyanodemethylation»⁶⁵.

Имеют сведения, что окислительный аммонолиз стали осуществлять в промышленных масштабах для получения акрилонитрила⁶⁶.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНИЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как уже отмечалось выше, реакцию каталитического окисления в присутствии аммиака в ароматическом ряду впервые проводил Воль⁴⁷. Используя в качестве контакта плавленную пятиокись ванадия, он полу-

чил из нафталина фталимид с выходом 50%. Позднее было показано, что в условиях окислительного аммонолиза нафталин может превращаться и в динитрил *о*-фталевой кислоты. По патентным данным⁶⁷ при использовании катализатора из пятиокиси ванадия, осажденной на окиси алюминия, молярном соотношении нафталин : аммиак : кислород, равном 1 : 4—20 : 9—40, и температуре реакции $\sim 425^\circ$ фталодинитрил образуется с выходом до 88% из расчета на взятое сырье. Наряду с окислами ванадия, реакцию катализируют окислы молибдена, хрома, кобальта, железа, марганца, меди, олова, вольфрама, тория, алюминия, урана. Вместо кислорода можно пользоваться воздухом.

Предложен также метод синтеза бензонитрила из нафталина^{68, 69}. Процесс осуществляется в две стадии. Сначала нафталин окисляют на окиснованадиевом, промотированном сульфатом калия контакте в отсутствие аммиака во фталевый ангидрид. Затем к выходящим из конвертора горячим газам добавляют аммиак (из расчета 3—5 молей на 1 моль взятого нафталина) и пропускают их через второй реактор над пористым силикагелем при $390\text{—}430^\circ$. Выход бензонитрила составляет $\sim 70\%$.

Более удобен синтез бензонитрила окислительным аммонолизом моноалкилбензолов.

Толуол может превращаться в бензонитрил под действием воздуха и аммиака в широком диапазоне условий и на разнообразных катализаторах. При $480\text{—}550^\circ$ реакция идет даже на окислах кремния и алюминия или на активированном угле, однако выход бензонитрила в этом случае невелик^{51, 52}. Значительно более активны контакты из окислов металлов с переменной валентностью. Кроме того они способствуют понижению оптимальной температуры реакции, в результате чего уменьшается относительный удельный вес побочных процессов пиролиза. Так, например, на катализаторе из окислов ванадия, молибдена и фосфора, взятых в соотношении 11,4 : 3,9 : 0,034, при подаче 2 молей аммиака и 75 молей воздуха на 1 моль толуола в интервале $430\text{—}450^\circ$ бензонитрил был получен с выходом 75 мол.% при общей конверсии исходного вещества 95%⁵⁰. Удовлетворительные результаты получены и с пятиокисью ванадия, осажденной на глиноземе⁷⁰ или на прокаленной при 1250° окиси алюминия^{60, 61}. Однако наилучшими катализаторами являются, по-видимому, плавленные ванадаты олова и титана, на которых выход бензонитрила достигает 89—90% от теоретически возможного, считая на взятый толуол^{71, 73}. На 1 моль углеводорода рекомендуется брать 6—10 молей аммиака и 50—60 молей кислорода (в виде воздуха).

Введение атомов хлора в ароматическое ядро, по-видимому, осложняет превращение метильной группы в нитрильную, так как, по данным Купмана^{74, 75}, из 2,6-дихлортолуола соответствующий дихлорбензонитрил образуется с выходом всего 45—50%.

Ванадаты олова и титана могут быть рекомендованы для получения бензонитрила и из других моноалкилбензолов. В то время как на окисно-ванадиевом катализаторе этилбензол превращается в бензонитрил всего на 53%^{60, 61}, на ванадате олова реакция идет практически нацело — на 93—96%^{71, 73}. Подобным же образом ведет себя кумол. Выход бензонитрила из него доходит до 98%^{71, 73}. При применении *n*-пропил- и *n*-бутилбензолов бензонитрила получается несколько меньше, вместе с тем, среди продуктов окислительного аммонолиза этих углеводородов обнаружен фталимид⁷³ с выходом до 15%. Технические, трудноразделимые смеси моноалкилбензолов, содержащие этил-, пропил- и бутилбензолы, также используют для получения бензонитрила. В результате окислительного аммонолиза так называемых «полиалкилов», представ-

ляющих собой отходы производства этилбензола и кумола, он образуется в количестве 700—750 г на 1 кг взятого сырья^{71, 73}. Необходимо отметить, что при прочих оптимальных условиях наибольшее влияние на выход бензонитрила из моноалкилбензолов оказывает концентрация кислорода в реакционных газах (рис. 1)⁷³.

Большое внимание уделяется окислительному аммонолизу *p*- и *m*-ксилолов. Интерес исследователей определяется тем, что гидрированием образующихся динитрилов терефталевой и изофталевой кислот удается получить *p*- и *m*-ксилилендиамин^{76–79}, которые служат сырьем для получения разнообразных полиамидов с т. пл. до 300° и выше^{80–83}. Кроме того, указанные ароматические динитрилы могут быть гидролизваны в свободные терефталевую и изофталевую кислоты или разнообразные промежуточные продукты со смешанными функциями^{84, 85}.

Из патента Козби и Эршака⁵⁰ видно, что смешанный катализатор из окислов ванадия, молибдена и фосфора не обеспечивает достаточной селективности

процесса, в результате чего при окислительном аммонолизе *p*-ксилола на нем образуются одновременно *p*-толунитрил и динитрил терефталевой кислоты с выходом каждого не более 25—26%.

По аналогии с моноалкилбензолами окислительный аммонолиз *p*-ксилола гладко идет на плавленном ванадате олова⁸⁶. Характерно, что на этом катализаторе глубину превращения *p*-ксилола удается контролировать изменением соотношения компонентов исходной реакционной смеси, времени контакта и температуры реакции. Так, например, при 330—350° и сравнительно небольших подачах воздуха и аммиака превалирующими продуктами реакции являются *p*-толуамид и *p*-толунитрил, образующиеся с выходом до 15 и 55%, соответственно⁸⁷. В более жестких условиях получается преимущественно терефталодинитрил, причем выход его составляет 70—75%⁸⁶. Еще более высокой селективностью отличаются плавленный ванадат титана и соосажденный алюмо-ванадиевый катализатор, применение которых дает возможность получить терефталодинитрил, практически свободный от примесей *p*-толунитрила и амидов⁸⁶. Ванадаты олова и титана можно использовать не только в плавленном виде, но и при нанесении их на окись алюминия^{88, 89}.

Окислительный аммонолиз *p*-ксилола зависит не только от состава активной фазы контакта, но и от природы и методики приготовления носителя. Хадли с сотрудниками, изучавший окислительный аммонолиз алкилбензолов на катализаторе из пятиокиси ванадия, осажденной на окиси алюминия^{61, 64, 90–92}, обнаружил, что на выход нитрилов в сильной степени влияет температура предварительного прокаливания Al_2O_3 . Как видно из табл. 1, наиболее удовлетворительные результаты были получены на катализаторе, носитель которого прокаливался при 1250—1300°. На основе приготовленной таким образом окиси алюминия получено несколько катализаторов, позволяющих получать динитрил

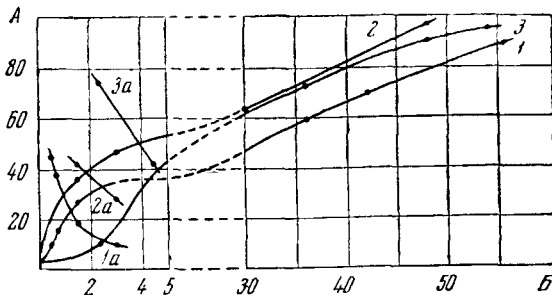


Рис. 1. Зависимость выхода бензонитрила от количества воздуха при окислительном аммонолизе толуола (1), этилбензола (2) и кумола (3) на ванадате титана⁷³. 1а, 2а, 3а — непрерывно реагирующий углеводород. А — выход продуктов реакции в %, Б — количество кислорода (в виде воздуха) в молях на 1 моль углеводорода

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры прокаливания окиси алюминия на окислительный аммонолиз *p*-ксилола с окиснованадиевым контактом⁶¹

Время прокаливания носителя — 22 часа,

$V_2O_5:Al_2O_3 = 10:90$ (вес. %), время контакта—6 сек.,

ксилол:аммиак:воздух = 1,5:6:92,5 (об. %)

Температура прокаливания носителя, °С	Температура реакции, °С	Выход, %		
		<i>p</i> -толунинитрил	терефталодиннитрил	CO ₂
1050	360	1	66	18
1050	380	1	53	28
1250	370	1	77	12
1250	395	1	47	38
1300	355	15	61	5
1300	375	1	74	14
1300	395	1	30	53
1325	370	1	70	19
1325	395	1	52	33
1400	355	29	37	6
1400	395	0	73	20

терефталевой кислоты с выходом 80% и более^{88, 93, 94}. Авторы отмечают также, что большое значение имеет характер термической обработки готового контакта⁹⁴. Так, например,

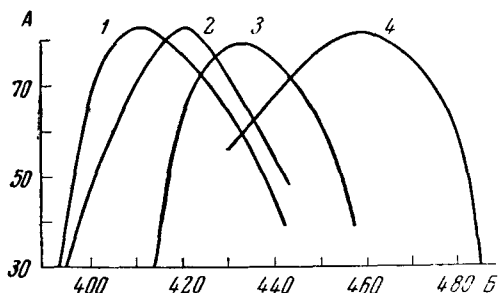


Рис. 2. Влияние термической обработки контакта на выход динитрила терефталевой кислоты при окислительном аммонолизе *p*-ксилола с катализатором из окислов ванадия на окиси алюминия⁹⁴. *p*-Ксилол: NH₃: O₂=1:4:13, время контакта—3 сек. А — выход продуктов реакции, %, Б — температура реакции, °С. Температура прокаливании катализатора: 1 — без прокаливания, 2 — 500°, 3 — 600°, 4 — 700°

повышение температуры прокаливания контакта, не отражаясь на выходе динитрила терефталевой кислоты, расширяет границы оптимального температурного интервала реакции и одновременно сдвигает его в область более высоких температур (рис. 2).

В последнее время появилось несколько работ по окислительному аммонолизу *p*-ксилола с применением пылевидных катализаторов^{95, 96}. Это отличие не вносит существенных изменений в другие параметры процесса и мало отражается на выходе продуктов реакции, хотя в одном из патентов⁹⁵ и указано, что использование флюид-процесса дает возможность снизить расход аммиака до 3 молей на 1 моль ксилола.

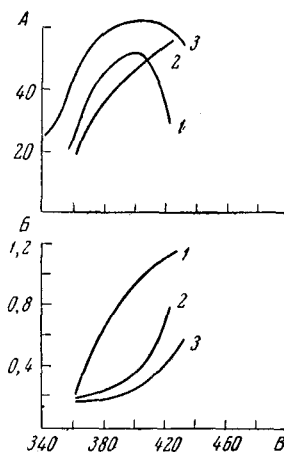
С целью повышения выхода динитрила терефталевой кислоты, расширения диапазона оптимальных температур и подавления процессов глубокого окисления предлагается в зону реакции вводить пары воды^{56, 86}. Влияние изменения подачи водяного пара на перечисленные показатели процесса иллюстрирует рис. 3.

Наряду с *p*-ксилолом, источником сырья для синтеза динитрила терефталевой кислоты могут быть и другие *p*-диалкилбензолы. Исследование окислительного аммонолиза *p*-цимола^{56, 89}, диэтил- и диизопропил-

бензолов^{59, 94, 97} показало, что динитрил из них может быть получен с выходом от 45 до 60%, а нитрилы соответствующих алкилбензойных кислот образуются при этом лишь в виде следов.

Рис. 3. Влияние количества воды на окислительный аммонолиз *p*-ксилола на ванадате олова⁸⁶.

$V_{\text{углевод}} = 50-52$ г, $V_{\text{вод}} = 2400$ л, $V_{\text{NH}_3} = 150-180$ г на 1 л катализатора в час, время контакта = 0,4—0,6 сек. А — выход терефталодинитрила, %, Б — выход CO_2 в молях на моль ксилола, В — температура реакции, °С. H_2O (г): 1—35, 2—400, 3—800 на 1 л катализатора в час



m-Ксилол в реакции окислительного аммонолиза ведет себя подобно *p*-ксилолу^{64, 98-101}. Процесс обычно проводят в аналогичных условиях, с применением тех же катализаторов. Отличие заключается лишь в том, что выход динитрила изофталевой кислоты и, особенно, *m*-толунидрила несколько меньше, чем в случае *p*-изомеров. Попытки повысить выход указанных нитрилов путем варьирования условий реакции или применением новых типов контактов и носителей, например, платины на окислах тяжелых металлов и пятиокиси ванадия на карбиде кремния¹⁰², не привели к желаемым результатам.

Различие в поведении *p*- и *m*-изомеров ксилола объясняется структурными особенностями *m*-ксилола и продуктов его последующих превращений⁹⁹. Относительно небольшой выход монофункциональных азотсодержащих производных *m*-ксилола связан со способностью последнего адсорбироваться на поверхности катализатора обеими боковыми группами, в силу чего они могут вступать в реакцию одновременно. Полагают, что в отличие от симметрично построенной молекулы *p*-ксилола, в данном случае из-за совместного ориентирующего влияния боковых групп, С—Н-связь при углеродном атоме цикла, расположенном между ними, ослаблена и в силу этого подвержена воздействию кислорода в большей мере, чем другие С—Н-связи ядра. При большой концентрации кислорода это влечет за собой разрушение цикла с образованием алифатических кислород- и азотсодержащих соединений и продуктов сгорания.

Поскольку разделение *p*- и *m*-ксилолов затруднено, предложено для окислительного аммонолиза использовать технические и другие смеси этих изомеров с последующим разделением динитрилов при помощи селективных растворителей. На стационарном или подвижном катализаторах из окислов ванадия, осажденных на окиси алюминия, состав взятой смеси ксилолов, по-видимому, не влияет на превращения каждого из компонентов, так как соотношение изомеров в исходном продукте и полученной смеси динитрилов сохраняется^{103, 104}. Суммарный выход терефтало- и изофталодинитрилов достигает 75% от теоретически возможного. На плавленном ванадате олова поведение изомеров попадает в зависимость от содержания их в исходной смеси и общая картина процесса

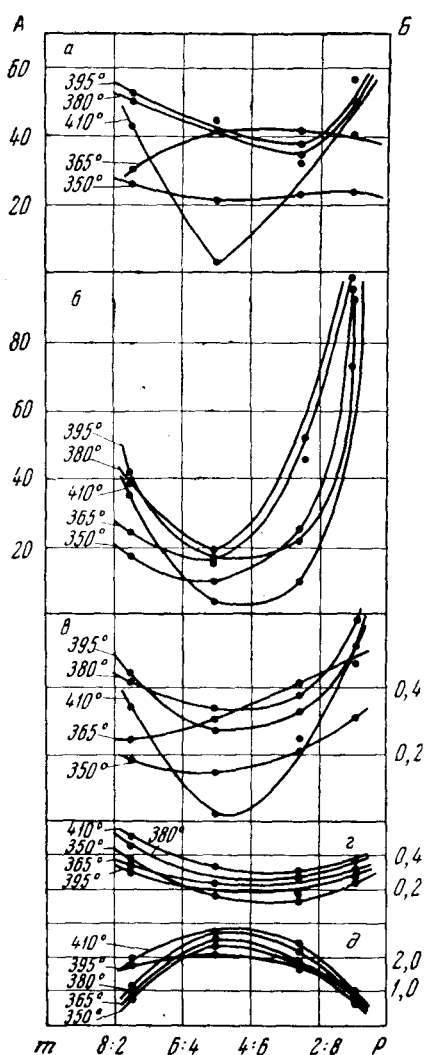


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов реакции окислительного аммонолиза смеси *p*- и *m*-ксилолов от соотношения изомеров на ванадате олова¹⁰⁵.

$V_{\text{смеси}} = 45-50$ г, $V_{\text{NH}_3} = 130$ г, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 350-400$ г, $V_{\text{возд}} = 2350$ л на 1 л катализатора в час, время контакта — 0,5 сек. А — выход, %, Б — выход HCN и CO_2 в молях на моль ксилола, В — состав смеси *p*- и *m*-ксилолов. а — терефталодинитрил, б — изофталодинитрил, в — общий выход динитрилов, г — сукциновая кислота, д — CO_2

разуется смесь нитрила мезитиленовой кислоты, динитрила увитиновой кислоты и тринитрила тримезиновой кислоты, выход которых колеблется в пределах 10—15, 20—25 и 20—25%, соответственно^{60, 101, 108}. На пылевидных окиснованадиевых контактах ~60% мезитилена переходит в тринитрил тримезиновой кислоты¹⁰⁰.

приобретает иной характер¹⁰⁵. Из приведенного в качестве примера рис. 4 видно, что с уменьшением количества изомера в смеси степень конверсии его в динитрил в целом повышается. В наибольшей степени это относится к *m*-ксилолу, который в данных условиях в чистом виде превращается в изофталодинитрил на 20—40%, а в смеси с 9 частями *p*-ксилола — практически нацело. Характерно, что в опытах с эквимольными или близкими к ним смесями значительный удельный вес приобретают процессы глубокого окисления, в результате чего резко возрастает выход окислов углерода.

Большое своеобразие наблюдается в реакции окислительного аммонолиза *o*-ксилола. Благодаря соседству метильных групп независимо от природы контакта основными продуктами реакции здесь обычно являются фталевый ангидрид и фталимид. При молярном отношении аммиак : углеводород, равном 2 и выше, фталимид начинает превалировать. В оптимальных условиях выход его может достигать 65—70%^{50, 61} и даже 75%¹⁰⁶ из расчёта на пропущенный углеводород. *o*-Толунитрил и динитрил *o*-фталевой кислоты образуются, как правило, лишь в виде следов. Образованию фталодинитрила способствуют высокая концентрация аммиака и введение в зону реакции паров воды¹⁰⁷. При соотношении *o*-ксилол : NH_3 : H_2O , равном 1 : 20—30 : 25—30 и достаточном количестве воздуха он может быть получен на ванадате олова с выходом до 45—50%. Имеется лишь одна работа, авторам которой удалось получить фталодинитрил с выходом до 60 вес.% при подаче менее 15 молей аммиака на 1 моль *o*-ксилола¹⁰⁰.

Полиалкилбензолы с тремя и более алкильными группами при окислительном аммонолизе дают, как правило, смесь ароматических нитрилов. В частности, из мезитилена на окислах ванадия или ванадате олова об-

III. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ЦИКЛОПАРАФИНОВ И ЦИКЛООЛЕФИНОВ

Алкилзамещенные циклопарафины и циклоолефины в условиях окислительного аммонолиза на окисных контактах дегидрируются до ароматических углеводородов, которые затем превращаются в соответствующие нитрилы. О такой очередности этих двух стадий реакции свидетельствует тот факт, что в катализаторах находят нитрилы лишь ароматических кислот. Так, из метилциклогексана был получен бензонитрил⁴⁹, а из диметилциклогексана — динитрил терефталевой кислоты¹⁰⁹. На различных катализаторах исследовали окислительный аммонолиз разнообразных терпеновых углеводородов^{110–112}. Во всех случаях основным продуктом реакции был терефталодинитрил. Выход его из α -пинена, дипентена и *d*-лимонена составлял 48–50%, а из ментола, борнеола, 1,8-терпингидрата, α -терпинолена, терпинен-4-ола и изопулегола — от 15 до 30%.

IV. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Исключительно важное значение приобретает реакция окислительного аммонолиза олефиновых углеводородов в нитрилы непредельных кислот. Считается⁶⁶, что на этой основе может быть разработан один из наиболее экономичных методов синтеза винилцианидов, в частности, акрилонитрила — мономера для высококачественных химических волокон, синтетического каучука и других полимерных материалов. Работы по получению нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена интенсивно ведутся в Советском Союзе¹¹³, США^{66, 114, 115}, Англии⁶⁴ и других странах. Описано несколько вариантов реакции окислительного аммонолиза пропилена в акрилонитрил, выявленных в результате поисков наиболее экономичного процесса, и отличающихся, главным образом, соотношением пропилена и аммиака. При подаче 3 и более молей аммиака на 1 моль пропилена и большом избытке кислорода, на катализаторах из окислов кобальта, олова или сурьмы, а также на смешанных контактах из окислов молибдена, теллура, висмута и фосфора, акрилонитрил может быть получен с выходом до 65% на взятый и до 72% на прореагировавший углеводород^{116–121}. Непременным компонентом исходной реакционной смеси является водяной пар, причем молярное отношение воды к пропилену может составлять от 0,25 до 10¹¹⁶. Во всех работах отмечается, что выход акрилонитрила возрастает с увеличением концентрации аммиака. Вместе с тем, при большой концентрации аммиака значительная часть его проходит через конвертор без изменений и может взаимодействовать в скрубберах с акрилонитрилом, образуя разнообразные аминопроизводные. В системе улавливания протекают также реакции цианэтилирования воды с образованием нитрила гидракриловой кислоты и β,β -дициандиэтилового эфира и другие вторичные процессы, вызываемые присутствием непрореагировавшего аммиака, которые приводят к нежелательному расходованию акрилонитрила. Во избежание этого выходящий из реактора аммиак предпочитают связывать серной кислотой.

По другому варианту на катализатор подают эквимоларную смесь пропилена, аммиака и кислорода, или реакцию проводят при недостатке аммиака и воздуха^{116, 120, 122, 123}. В этом случае конверсия аммиака относительно велика, побочные процессы имеют небольшой удельный вес, а непрореагировавший пропилен вновь возвращается в реакцию. Выход акрилонитрила в расчете на превращенный углеводород колеблется в пределах от 60 до 75%.

Описаны также способы синтеза акрилонитрила из аллилхлорида^{124, 125} и двухстадийный метод, по которому пропилен сначала окисляют в газовой фазе воздухом до акролена, после чего к реакционным газам добавляют аммиак и контактируют их при 350—400° с окислами молибдена, фосфора или других элементов переменной валентности¹²⁶.

V. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ АЛКИЛПИРИДИНОВ

В последние годы появилось значительное количество работ по окислительному аммонолизу алкильных производных пиридина. Интерес к этой реакции определяется тем, что образующиеся цианпиридины можно быстро и с хорошим выходом омылить до свободных пиридинкарбоновых кислот или их амидов^{127, 128}, многие из которых широко используются в фармацевтической промышленности¹²⁹. Судя по опубликованным материалам, условия реакции для 3- и 4-пиколинов мало отличаются от условий окислительного аммонолиза алкилбензолов. Процесс хорошо идет при концентрациях пиколина и аммиака в подаваемом воздухе, равных, соответственно, 1—3 и 3—10 об.%, времени контакта 0,5—3 сек. и температуре 350—420°. В качестве катализатора можно применять пятиокись ванадия^{53, 130—133}, ванадаты олова и титана^{134—137}, железа^{138, 139}, серебра¹³⁸, смеси окислов ванадия с окислами молибдена и фосфора^{53, 140}, с сульфатом калия¹³⁹, ниобаты железа¹³⁸ и т. д. Катализатор можно сплавлять или осаждать на носителе и применять в виде гранул размером 3—5 мм или в пылевидном состоянии. Нитрилы никотиновой и изоникотиновой кислот, как правило, получают с устойчивым выходом от 60 до 85% из расчета на взятый, и от 75 до 95% — на прореагировавший пиколин. Образуется также немного амидов пиридинкарбоновых кислот, цианистого водорода и окислов углерода. Подобным же образом протекают окислительный аммонолиз 3- и 4-этилпиридинов, хотя выход нитрилов здесь несколько ниже и составляет 30—50%⁵³. В таких же количествах получен и нитрил пиколиновой кислоты из 2-пиколина^{132, 138, 141}. Присутствие пиридина среди продуктов реакции этого вещества свидетельствует о том, что боковая группа в α -положении в данных условиях способна к отщеплению с заменой на атом водорода¹⁴¹.

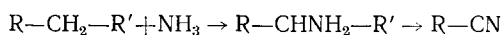
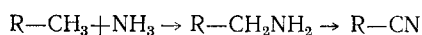
Диалкилпиридины при окислительном аммонолизе дают в небольших количествах лишь нитрилы алкилпиридиновых кислот и нитрилоамиды. Так, из 2,6-диметилпиридина (лутидина) получены 2-CN-6-CH₃- и 2-CN-6-CONH₂-пиридины, а из 2-метил-5-этилпиридина (коллидина) — 2-CN-5-CH₃- и 2-CN-5-CONH₂-пиридины^{53, 138, 142}. По аналогии с 2-пиколином при окислительном аммонолизе 2-метил-5-этилпиридина наблюдается отщепление боковой группы в α -положении, в результате чего среди продуктов реакции появляется нитрил никотиновой кислоты. При использовании катализатора из окислов ванадия, осажденных на окиси алюминия, выход его достигает 37% из расчета на пропущенный 2-метил-5-этилпиридин⁵³.

В связи с трудностью выделения 3- и 4-пиколинов из соответствующих фракций каменноугольной смолы были предприняты попытки подвергнуть окислительному аммонолизу различные технические смеси. Из 3-пиколиновой фракции, содержащей ~30% других алкилпиридинов, на пылевидном окиснованадиевом катализаторе нитрил никотиновой кислоты был получен с выходом 83% из расчета на чистый изомер¹⁴³. Технический 4-пиколин с общим содержанием примесей ~8% превращался в изоникотинонитрил почти на 88%. Из смеси 3- и 4-пиколинов, взятых в соотношениях, близких к эквимолекулярным, нитрилы были получены

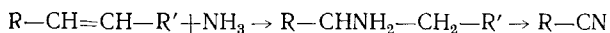
практически в таких же соотношениях, причем выход их, в зависимости от условий реакции, колеблется в пределах 55—85%^{144, 145}. При окислительном аммонолизе технического продукта, состоящего из 3-пиколина (33,8%), 4-пиколина (35,7%) и лутидина (27,4%), получена с выходом 59,9% смесь нитрилов, на 100 частей которой приходилось никотинонитрила 31 часть, изоникотинонитрила — 51 часть, 2-CN-6-CH₃-пиридина — 11 частей и пиколинонитрила — 7 частей¹⁴³.

VI. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С МЕХАНИЗМОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНИЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

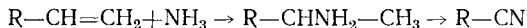
Ряд исследователей вполне обоснованно считает^{33, 146}, что первичными продуктами взаимодействия углеводов с аммиаком являются аминсоединения, которые затем дегидрируются до нитрилов:



В случае олефиновых углеводов начальные стадии процесса связаны с присоединением аммиака по двойной связи:



В зависимости от природы радикалов R и R' ориентация NH₂-группы может быть различной. Этот вопрос широко обсуждался в литературе^{26, 32, 33}, но более или менее положительно не решен. Вместе с тем в α-олефинах аминогруппа чаще присоединяется по правилу Марковникова к углеродному атому, связанному с другими атомами углерода^{44, 147–150}:



Нитрилы же с неизменным углеродным скелетом образуются из α-олефинов в очень небольших количествах и, как правило, требуют особых условий, например повышенного давления^{150–153}:



Аминсоединения, по-видимому, действительно, являются промежуточными продуктами аммонолиза углеводов, так как ряду исследователей удалось их выделить в незначительных количествах и идентифицировать^{16, 151–154}.

Существует мнение, что и при окислительном аммонолизе углеводов^{57, 59, 58, 155} развивается аналогичная реакция. И если прямой аммонолиз протекает в весьма жестких условиях — при 500—600° с очень небольшим выходом нитрилов, то в присутствии кислорода резко снижается оптимальная температура процесса и возрастает конверсия исходного вещества.

Паушкин и Осипова³² рассматривают аммонолиз как свободно-радикальный процесс, в котором участвуют как углеводородные, так и NH₂-радикалы. Такая точка зрения согласуется с данными ряда других работ по аммонолизу, в частности по термическому синтезу анилина из бензола и аммиака¹⁵⁶ или по аммонолизу бензола в тихом электрическом разряде¹⁵⁷, т. е. в условиях, когда реакция идет через свободные радикалы.

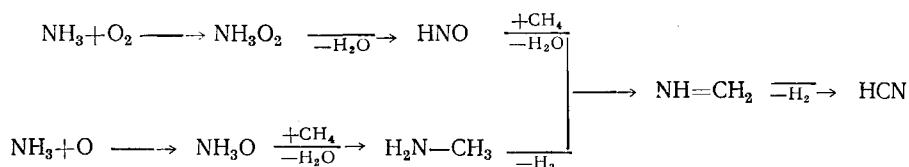
В присутствии кислорода скорость генерации углеводородных радикалов поверхностью контакта увеличивается¹⁵⁸. Возрастает и скорость образования NH₂-радикалов^{159–161}. Концентрация последних при опре-

деленных условиях может быть настолько высокой, что в продуктах реакции появляется гидразин¹⁶². В присутствии окиси серебра при 300—400° окислением аммиака удается получить гидразин с выходом до 20%^{163, 164}. Это, по-видимому, приводит к повышению скорости образования аминсоединений.

Вместе с тем, как отмечалось выше, аминсоединения присутствуют в небольших количествах в продуктах реакции взаимодействия углеводородов с аммиаком. Это объясняется тем, что при повышенной температуре в присутствии металлических или окисных контактов они с высокой скоростью дегидрируются до нитрилов. Описаны опыты по дегидрированию бензиламина на никелевом катализаторе^{165, 166}. На ванадатах олова и титана бензиламин превращается в бензонитрил на 45—50%¹⁶⁷. С еще более высоким выходом из различных алифатических аминов получают нитрилы жирных кислот на никеле, палладии, платине^{168—171} и окислах молибдена¹⁷², хрома¹⁷³ и алюминия^{174, 175}. Кислород в еще большей степени способствует дальнейшим превращениям аминсоединений, в частности, дегидрированию их до нитрилов. Даже анилин под действием воздуха на окислах таллия подвергается окислительной дегидроконденсации до азобензола и феназина¹⁷⁶. Металлиламин с воздухом в присутствии серебряного контакта дает 76 мол.% акрилонитрила^{177, 178}, а бензиламин на ванадате титана при подаче эквимольного количества кислорода и 8—10 молей аммиака превращался в бензонитрил практически нацело¹⁶⁷.

Если возможность дегидрирования аминов исключена, они могут накапливаться в продуктах реакции. Примером этому может служить образование анилина при аммонолизе бензола в присутствии железных, никелевых или медных контактов¹⁷⁹ и окислов кобальта или железа¹⁸⁰.

Андрусов^{181—184}, Вендланд¹⁸⁵ и другие исследователи¹⁸⁶ приходят к выводу о возможности промежуточного образования аминсоединений и при каталитическом синтезе синильной кислоты из метана и аммиака в присутствии кислорода. Считая, что процесс начинается с окисления аммиака, они предполагают, что стадиям метиламина и метиленимина предшествует образование нитроксила:



Синтез синильной кислоты проводится при температуре ~1000°, на металлических катализаторах (платина и сплавы ее с родием, иридием, рутением и др.), и по специфичности условий существенно отличается от окислительного аммонолиза. Можно думать, что по этой причине приведенная гипотетическая схема с участием нитроксила не рассматривалась применительно к механизму окислительного аммонолиза углеводородов.

В условиях окислительного аммонолиза аммиак может окисляться до окислов азота^{187—190}, которые способны взаимодействовать с углеводородами, давая нитрилы карбоновых кислот. При 400—700° в присутствии дегидрирующих, например, серебряных контактов с окислами азота легко реагируют толуол и ксилолы, превращаясь при этом в соответствующие ароматические нитрилы¹⁹¹. Из 3-пиколина образуется нитрил никотиновой кислоты. Имеются данные о строительстве промышленной установки для получения акрилонитрила из пропилена и окиси

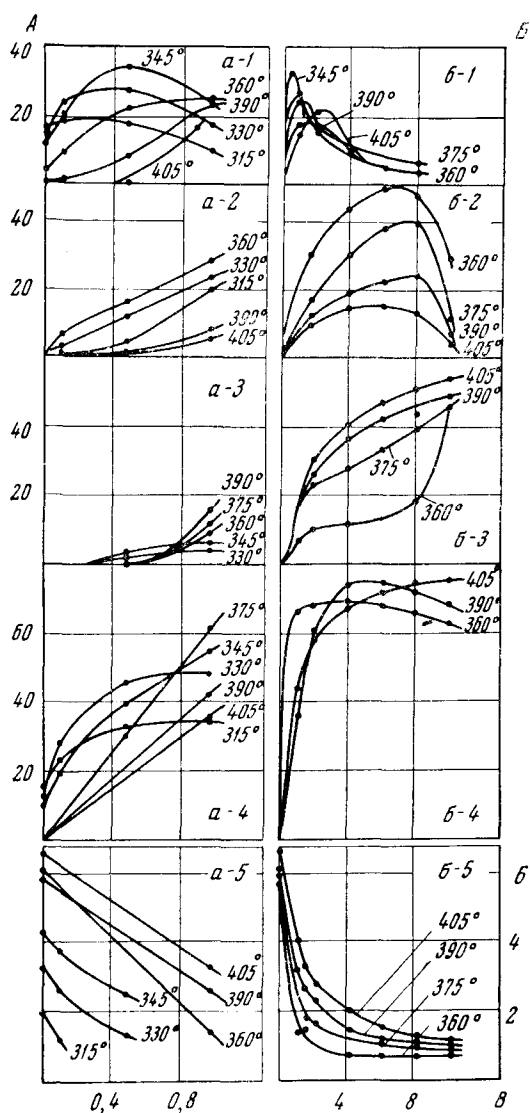


Рис. 5. Влияние добавок аммиака на выход продуктов окислительного аммонолиза *p*-ксилола на ванадате олова⁸⁵
 $V_{\text{углевод}} = 50-52 \text{ г}$, $V_{\text{возд}} = 2400 \text{ л}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 350-400 \text{ г}$ на 1 л катализатора в час, время контакта = 0,4–0,6 сек. А — выход, %, Б — выход CH_2O , HCN , CO и CO_2 в молях на моль ксилола, В — количество NH_3 в молях на моль ксилола. а — до 1 моля NH_3 , б — до 10 молей NH_3 на 1 моль ксилола. 1 — терефталевая кислота, 2 — *p*-толунитрил, 3 — терефталодинитрил, 4 — общий выход продуктов состава C_8 , 5 — общий выход газообразных продуктов

азота¹⁹². Промежуточными продуктами этой реакции являются, по-видимому, нитросоединения. В этой связи нужно заметить, что Воль⁴⁷, Грин¹⁹³, а также Залькинд и Кесарев¹⁹⁴ наблюдали образование фталимида при парофазном окислении нитронафталинов на различных окисных контактах в отсутствие аммиака.

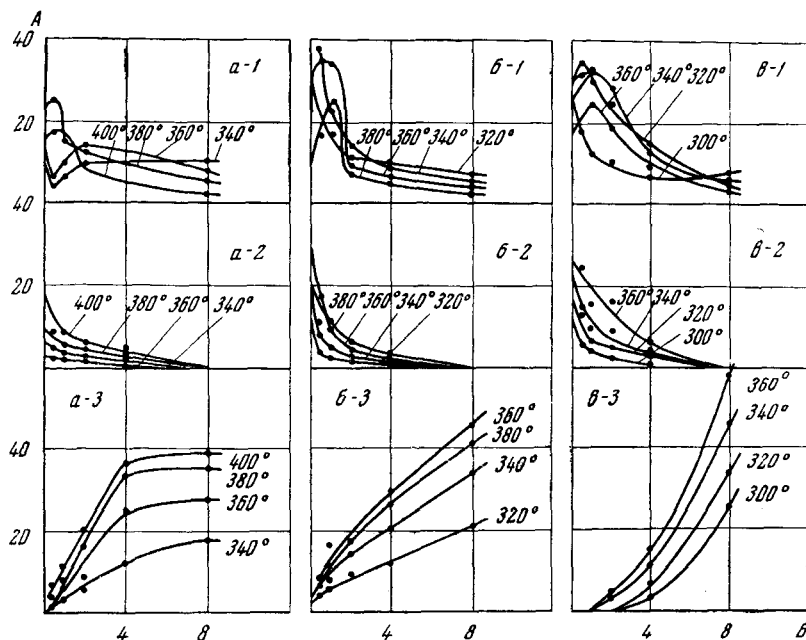


Рис. 6. Влияние добавок аммиака на выход продуктов окислительного аммонолиза толуола (а) этилбензола (б) и кумола (в) на ванадате олова⁷³. $V_{\text{углевод}} = 30$ г, $V_{\text{возд}} = 2200$ л, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 250$ г на 1 л катализатора в час. А — выход, %, Б — количество NH_3 в молях на моль углеводорода. 1 — бензойная кислота, 2 — малеиновый ангидрид, 3 — бензонитрил

Рассматриваемые выше направления с участием аминов и нитросоединений не являются единственными в реакции окислительного аммонолиза. Как показано в работах^{57–59, 72, 73, 86, 98, 99, 107, 155}, при достаточной концентрации кислорода в присутствии окисных контактов исходный углеводород может подвергаться окислению в кислородсодержащие вещества, которые также принимают участие в образовании нитрилов. Позднее эта точка зрения была подтверждена работами многих исследователей^{64, 120}.

Известно, что каталитическое парофазное окисление углеводородов приводит, в зависимости от структуры исходного вещества, к образованию перекисных соединений, альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, ангидридов, лактонов и других кислородсодержащих продуктов^{1, 11, 12, 15}. Многие из этих соединений обнаружены и при окислительном аммонолизе углеводородов. Выход их **зависит от температуры**, концентрации аммиака, времени контакта и других параметров, но при определенных условиях они могут накапливаться в значительных количествах (см. рис. 5, 6, 7 и 8).

При повышенной температуре, в присутствии катализаторов почти все названные продукты окисления углеводородов с той или иной ско-

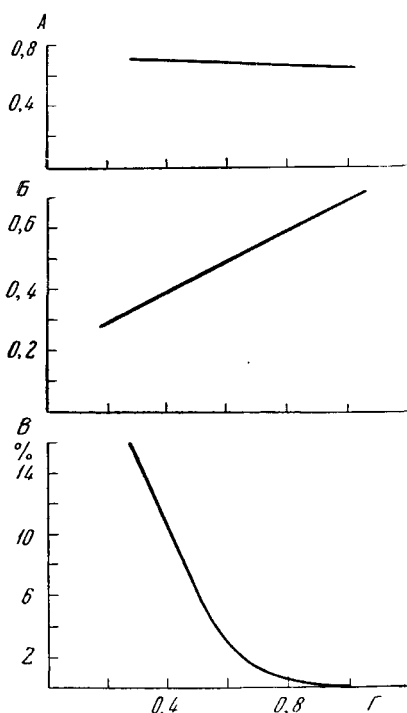


Рис. 7. Влияние количества аммиака на окислительный аммонолиз пропилена в присутствии окисного катализатора¹²⁰, $C_3H_6:O_2:H_2O=1:1, 5:1$, время контакта=2 сек., $t=450^\circ$

А — общая степень превращения пропилена, Б — степень превращения пропилена в акрилонитрил, В — выход альдегидов, %, Г — NH_3 в молях на моль пропилена

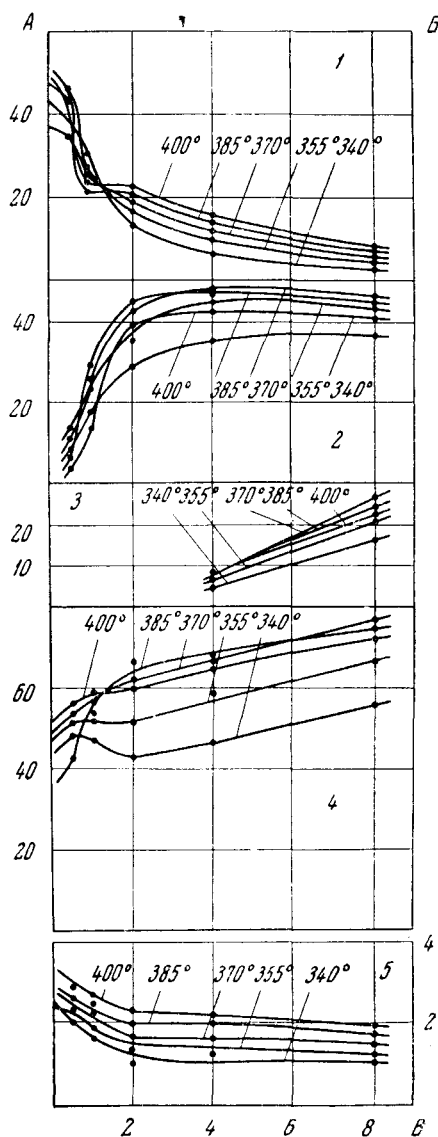
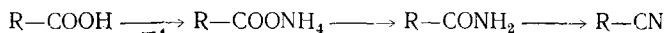


Рис. 8. Зависимость выхода продуктов окислительного аммонолиза о-ксилола от температуры реакции и количества аммиака на катализаторе из ванадата олова¹⁰⁷.

$V_{\text{ксилола}}=55-60$ г, $V_{\text{возд}}=2500$ л, $V_{H_2O}=40$ г на 1 л катализатора в час, время контакта=0,6 сек. А — выход, %, Б — выход в молях на моль ксилола, В — NH_3 в молях на моль ксилола. 1 — фталевый ангидрид, 2 — фталимид, 3 — о-фталодинитрил, 4 — общий выход продуктов реакции состава C_8 , %, 5 — общий выход газообразных продуктов в молях на моль ксилола

ростью способны реагировать с аммиаком, давая амины, нмины, амиды и нитрилы кислот.

Наиболее простым казалось направление через стадию кислот:



Парофазному аммонолизу кислот посвящена обширная литература и этот метод с давних пор считается весьма удобным для синтеза нитрилов самого различного строения. Описаны способы получения нитрилов из ароматических¹⁹⁶⁻¹⁹⁹, алифатических²⁰⁰⁻²⁰⁵ и гетероциклических²⁰⁶⁻²⁰⁸ кислот, методы синтеза динитрилов из ангидридов²⁰⁹⁻²¹¹ и имидов кислот²¹²⁻²¹⁴, а также имидов из ангидридов²¹⁰, методы дегидратации амидов^{200, 208, 215, 216} и т. д. Аммонолиз проводят на окисных катализаторах, предпочитая контакты с дегидратирующим действием при температуре $\sim 500^\circ$, и применяют, как правило, большой избыток аммиака.

На катализаторах из металлов с переменной валентностью, при $350-450^\circ$ и в присутствии воздуха, т. е. в условиях окислительного аммонолиза, степень превращения кислот в нитрилы невелика. Причины этого следует связывать не со стадией дегидратации амидов, скорость которой достаточно высока, а с процессами образования амидной группы из карбоксильной^{195, 217, 218}. Дело в том, что в данных условиях кислоты не только реагируют с аммиаком, образуя амиды, но и декарбоксилируются. Разбавление реакционной смеси воздухом, приводящее, в конечном счете, к понижению концентрации кислоты и аммиака в реакционных газах, благоприятствует этой побочной реакции.

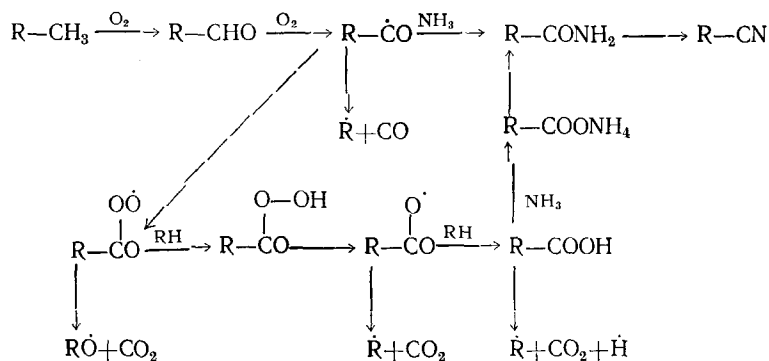
Указанная особенность реакции аммонолиза кислот была использована для получения бензонитрила из фталевого ангидрида и фталимида, которые при пропускании в смеси с аммиаком и воздухом над окисным катализатором подвержены распаду с размыканием пятичленного цикла и отщеплением одной из боковых групп²¹⁹⁻²²¹. На этом же принципе основан описанный выше двухстадийный способ синтеза бензонитрила из нафталина^{68, 69}.

Альдегиды в газовой фазе взаимодействуют с аммиаком по двум основным направлениям. Одно из них представляет собой изученную еще Чичибабиным реакцию циклизации с образованием производных пиридина, протекающую при температуре $\sim 500^\circ$ чаще всего без катализаторов или на контактах типа окиси алюминия и кремнезема²²²⁻²²⁷.

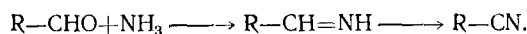
На окислах металлов переменной валентности аммонолиз альдегидов дает нитрилы кислот. Так, например, на окислах тория из бензальдегида и аммиака получен бензонитрил с выходом до 40%^{228, 229}. На медном контакте выход бензонитрила составил 46%²³⁰, а на ванадатах титана и олова — почти 90%^{231, 232}. Пропионовый альдегид на хромовых и кобальтовых катализаторах на 50—70% превращался в пропионитрил²³³⁻²³⁵. Имеются также данные о возможности получения метакрилонитрила²³⁰, нитрила энантовой кислоты, 3,3,5-триметилкапронитрила²³⁶, акрилонитрила²³⁷ и нитрилов ряда других карбоновых кислот^{238, 239} прямым аммонолизом альдегидов на окисных ванадиевых, молибденовых и других контактах.

В отличие от аммонолиза кислот, при взаимодействии альдегидов с аммиаком добавки кислорода или воздуха не только ускоряют процесс, но и подавляют многие побочные реакции. В присутствии воздуха бензонитрил, например, образуется из бензальдегида с выходом 93,6%^{62, 72}, а акролеин превращается в акрилонитрил на 50—70% почти на всех типах окислительных контактов, в том числе на ванадиевых^{237, 240}, молибденовых²⁴¹⁻²⁴³, хромовых, марганцевых¹²⁶ и разнообразных смешанных катализаторах²⁴⁴⁻²⁴⁶.

В этой связи авторы данной статьи пришли к выводу, что в тех случаях, когда окислительному аммонолизу подвергается метильная группа, нитрилы образуются через стадию амидов, но в основном не из кислот, а из альдегидов^{57-59, 72, 247}:



Подобные представления о роли альдегидов, в частности, роли акролеина в реакции окислительного аммонолиза пропилена до акрилонитрила высказывает и Хадли⁶⁴, считая, однако, что аммиак взаимодействует с карбонильной группой по альдиминному механизму:



При окислительном аммонолизе углеводородов с боковой группой, имеющей два и более углеродных атома, промежуточными продуктами

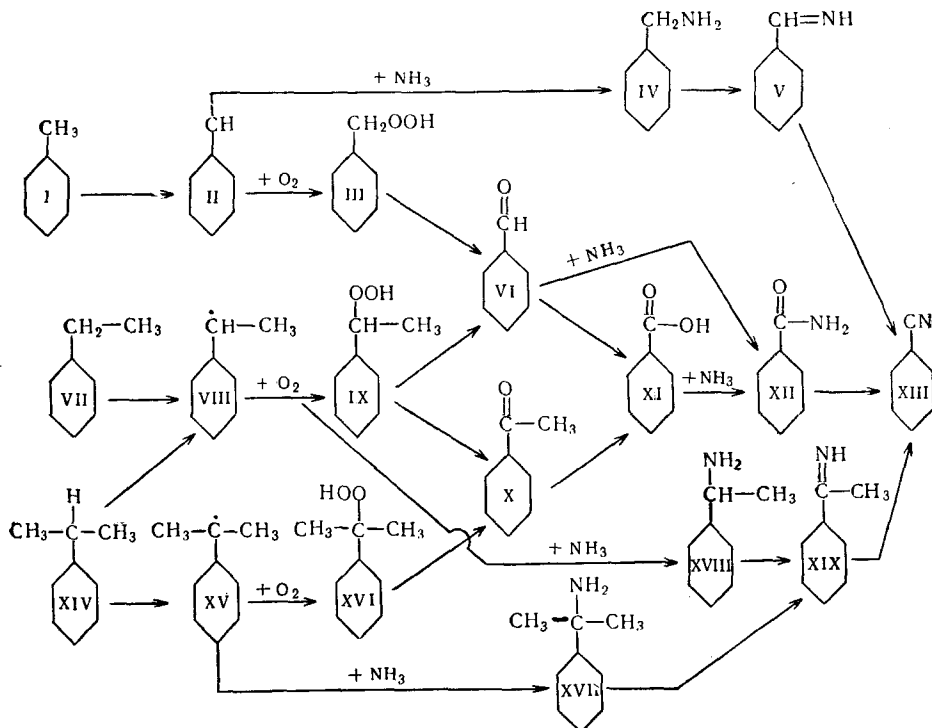


Рис. 9. Схема реакции окислительного аммонолиза моноалкилбензолов⁷²

наряду с альдегидами могут быть кетоны^{248–250}. Их парофазное взаимодействие с аммиаком изучено слабо. В одной из старых работ, сообщается, что при аммонолизе ацетофенона и пропиофенона на окиси тория образуется немного соответствующих кетиминов, которые были выделены лишь в виде хлоргидратов²⁵¹. На катализаторах из ванадатов олова и титана ацетофенон взаимодействует с аммиаком по типу реакции Чичибабина, давая 2,4,6-трифенилпиридин с выходом до 35% на взятый и до 98% — на прореагировавший кетон²⁵². При окислительном аммонолизе даже при очень малых подачах воздуха единственным продуктом реакции является бензонитрил, причем выход его превышает 70%⁷².

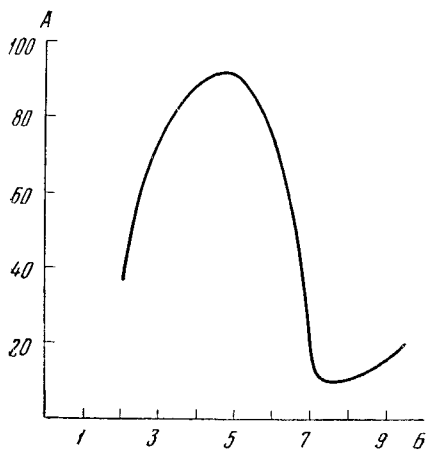


Рис. 10. Зависимость содержания нитрила в катализате от числа атомов углерода в молекуле спирта²⁶¹. Катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержание $\text{Ni}=7,5\%$. А — содержание нитрила в катализате, %, В — число атомов углерода в молекуле спирта

Таким образом, при реакции окислительного аммонолиза углеводородов последовательность превращений алкильной группы в нитрильную зависит как от условий процесса (соотношения углеводород : NH_3 : O_2), так и от строения исходного вещества. На основании литературных данных и полученного экспериментального материала авторами настоящей работы была предложена схема основных вероятных стадий окислительного аммонолиза толуола, этилбензола и кумола⁷² (см. рис. 9).

Промежуточными продуктами каталитического парофазного окисления углеводородов могут быть и спирты. Аммонолиз их в зависимости от условий приводит к образованию аминов или нитрилов.

Одними из первых исследователей, показавших возможность образования алкиламинов при аммонолизе спиртов, были Сабатье и Мель^{253, 254}. Начиная с 30-х годов появился ряд работ Шуй-

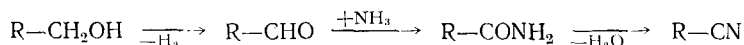
кина с сотрудниками^{255–275} по изучению взаимодействия спиртов с аммиаком в присутствии смешанных окисных катализаторов дегидратации. В этих работах показано, в частности, что при $380\text{--}420^\circ$ на окиси алюминия из *n*-бутанола можно получить бутиламин с выходом 35–40%. Эта реакция вполне удовлетворительно идет и на катализаторах из таких природных материалов, как глинозем и боксит²⁵⁸.

Большое влияние на реакцию аммонолиза спиртов оказывает положение гидроксила²⁵⁹. Так, в ряду бутиловых спиртов первичный реагирует с наибольшей скоростью, а из третичного амины получают в ничтожных количествах.

Применение дегидрирующих контактов изменяет направление реакции и основными продуктами аммонолиза спиртов становятся нитрилы. Попов показал²⁵⁹, что при взаимодействии бутиловых спиртов с аммиаком в присутствии платинированного силикагеля образуются бутиронитрилы с выходом до 27%. На никелевом катализаторе этанол, пропанол, бутанол и бензиловый спирт дают соответствующие нитрилы с выходом от 50 до 90%^{260–262}. Аналогичным действием обладают медные и серебряные катализаторы^{263, 264}, сульфиды цинка, вольфрама, никеля, титана и хрома²⁶⁵, окисный алюмомолибденовый контакт²⁶⁶, бескислородные соли цинка²⁶⁷.

При изучении аммонолиза различных алифатических спиртов Попов и Шуйкин²⁶¹ обнаружили, что на никелевом катализаторе наибольшее количество нитрила удается получить из спиртов с 4—5 атомами углерода (рис. 10).

Судя по имеющимся патентным данным^{246, 268}, в присутствии дегидрирующих и окислительных контактов, особенно при наличии кислорода в зоне реакции, образование нитрила из спирта и аммиака должно протекать через промежуточный альдегид:



Выше отмечалось, что при окислительном аммонолизе углеводородов благоприятное влияние на выход нитрилов оказывают добавки паров воды^{56, 86, 116, 242}.

Введение паров воды в зону реакции способствует также и образованию карбонильных и карбоксильных производных при парофазном каталитическом окислении углеводородов кислородом воздуха^{250, 269—271}. Прямыми опытами показано, что толуол, бензил и бензальдегид на окислах ванадия при 350—420° в отсутствие воздуха взаимодействуют с водой с образованием бензойной кислоты и других кислородных соединений²⁷². В связи с этим высказано предположение, что благоприятное действие воды на окислительный аммонолиз углеводородов также связано с участием ее в образовании промежуточных кислородсодержащих продуктов²⁴⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Марек, Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ, 1936.
2. Е. И. Орлов, Формальдегид, его добывание, свойства и применение, г. Кострома, 1908 г.
3. L. F. Marek, Ind. Eng. Chem., **40**, 1653 (1948).
4. L. F. Marek, Там же, **41**, 1892 (1949).
5. L. F. Marek, Там же, **42**, 1718 (1950).
6. L. F. Marek, Там же, **43**, 1990 (1951).
7. L. F. Marek, Там же, **44**, 2045 (1952).
8. L. F. Marek, Там же, **45**, 2000 (1953).
9. L. F. Marek, Там же, **46**, 1863 (1954).
10. L. F. Marek, Там же, **47**, 1896 (1955).
11. С. Л. Сосиц, А. М. Сладков, Усп. химии, **23**, 377 (1954).
12. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, А. В. Соломин, Сб. Каталитическое гидрирование и окисление, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1955, стр. 241.
13. А. В. Соломин, Канд. диссертация, Алма-Ата, 1955.
14. Б. В. Суворов, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1961.
15. Л. Я. Марголис, Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов, Гос-топтехиздат, М., 1962.
16. J. W. Teter, Ам. пат. 2381470 (7 авг. 1945); С. А., **39**, 5478 (1945).
17. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450636 (5 окт. 1948); С. А., **43**, 3439 (1949).
18. F. A. Klimatis, H. E. Rasmussen, Ам. пат. 2540787 (1 дек. 1948); С. А., **45**, 6659 (1951).
19. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450640 (5 окт. 1948); С. А., **43**, 3439 (1949).
20. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2463456 (1 марта 1949); С. А., **43**, 4285 (1949).
21. W. I. Denton, R. B. Bishop, H. P. Caldwell, H. D. Chapman, Ind. Eng. Chem., **42**, 796 (1950).
22. W. I. Denton, Ch. J. Plank, Ам. пат. 2518295 (8 авг. 1950); С. А., **44**, 10728 (1950).
23. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2561787 (24 июля 1951); С. А., **46**, 1025 (1952).

24. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2592123 (8 апр. 1952); С. А., **47**, 616 (1953).
25. H. P. Caldwell, H. D. Chapman, Пат. ФРГ 881342 (29 июня 1953); РЖХим., **1956**, 10769.
26. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ind. Eng. Chem., **45**, 282 (1953).
27. I. E. Mahan, S. D. Turk, Ам. пат. 2642454 (16 июня 1953); С. А., **48**, 4582 (1954).
28. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, ДАН, **111**, 117 (1956).
29. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Химия и технол. топлива и масел, **11**, 33 (1957).
30. А. В. Топчиев, В. П. Алания, Г. И. Черный, ДАН, **126**, 829 (1959).
31. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Труды Грозненского нефтяного ин-та, **1960**, 121.
32. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Усп. химии, **28**, 237 (1959).
33. A. C. Stevenson, Ind. Eng. Chem., **40**, 1584 (1948).
34. A. C. Stevenson, Там же, **41**, 1846 (1949).
35. A. C. Stevenson, Там же, **42**, 1664 (1950).
36. A. C. Stevenson, Там же, **43**, 1920 (1951).
37. A. C. Stevenson, Там же, **44**, 1982 (1952).
38. G. H. Coleman, Там же, **45**, 1915 (1953).
39. L. Andrussov, Angew. Chem., **48**, 593 (1935).
40. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450641 (5 окт. 1948); С. А., **43**, 3439 (1949).
41. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450678 (5 окт. 1948); С. А., **43**, 3439 (1949).
42. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450637 (5 окт. 1948); С. А., **43**, 3439 (1949).
43. W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2496659 (7 февр. 1950); С. А., **44**, 4022 (1950).
44. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, ДАН, **89**, 491 (1953).
45. В. М. Зороастрова, С. Р. Рафиков, Б. А. Арбузов, Сб. Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, 1950, т. I, стр. 72.
46. В. М. Зороастрова, С. Р. Рафиков, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 120.
47. A. Wohl, Ztschr. angew. Chem., **35**, 593 (1922).
48. J. N. Cosby, Ам. пат. 2481826 (13 сент. 1949); С. А., **44**, 653 (1950).
49. M. Erchak, J. M. Plains, Ам. пат. 2486934 (1 дек. 1949); С. А., **44**, 3024 (1950).
50. J. N. Cosby, J. M. Plains, M. Erchak, Ам. пат. 2499055 (28 февр. 1950); С. А., **44**, 6885 (1950).
51. F. A. Klimatis, H. E. Rasmussen, Ам. пат. 2540788 (1 окт. 1949); С. А., **45**, 6659 (1951).
52. F. A. Klimatis, H. E. Rasmussen, Ам. пат. 2540789 (4 окт. 1949); С. А., **45**, 6659 (1951).
53. G. Mayurnik, A. F. Moschetto, H. S. Bloch, J. V. Scudi, Ind. Eng. Chem., **44**, 1630 (1950).
54. C. E. Senseman, I. I. Stabbs, Там же, **24**, 1184 (1932).
55. А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, ЖФХ, **33**, 1336 (1959).
56. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, М. И. Хмура, А. С. Костромин, Авт. свид. СССР 116220 (29 авг. 1958), приоритет от 17 янв. 1955 г.
57. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Рефераты докладов юбилейной научной сессии, посв. 40-летию Великой Октябрьской Социалистической революции, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1957, стр. 95.
58. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, М. И. Хмура, В. С. Кудинова, А. С. Костромин, Рефераты докладов Всес. конф. по проблеме «Пути синтеза исходных продуктов для получения высокополимеров», Изд. Ярославского политехнич. ин-та, г. Ярославль, 1958, стр. 26.
59. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, Рефераты докладов на VIII Менделеевском съезде, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 92.
60. D. J. Hadley, E. Downs, B. Wood, Ам. пат. 2838558 (10 июня 1958); С. А., **52**, 17191 (1958).
61. D. J. Hadley, B. Wood, E. J. Gasson, Англ. пат. 796765 (18 июня 1958); С. А., **53**, 1259 (1959).
62. А. Д. Кагарлицкий, Канд. диссертация, Алма-Ата, 1959.
63. Chem. and Eng. News, **38**, 59 (1960).
64. D. J. Hadley, Chem. and Ind., **1961**, 238.
65. E. J. Gasson, J. F. McCaughey, Англ. пат. 803172 (22 окт. 1958); С. А., **53**, 7106 (1959).
66. F. Veatch, J. Callahan, J. D. Idol, E. C. Milberger, Chem. Eng. Progr., **56**, 65 (1960).
67. R. S. Aries, Ам. пат. 2816908 (17 дек. 1957); С. А., **52**, 6406 (1958).

68. A. Renner, G. Widmer, Австр. пат. 194388 (10 янв. 1958).
69. A. Renner, W. Wettstein, G. Widmer, Ам. пат. 2822375 (4 февр. 1958); С. А., **52**, 7354 (1958).
70. G. F. Hardy, Ам. пат. 2828325 (25 марта 1958); С. А., **52**, 14686 (1958).
71. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, Авт. свид. СССР 122483 (9 июня 1959), приоритет от 10 февр. 1959 г.
72. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, **7**, 57 (1961).
73. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. С. Костромин, ЖПХ, **36**, 1848 (1963).
74. Н. Коорман, Пат. ФРГ 1116209 (2 нояб. 1961); С. А., **57**, 13695 (1963).
75. Н. Коорман, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **80**, 1075 (1961).
76. Ch. D. Heaton, Ам. пат. 2773902 (11 дек. 1956); С. А., **51**, 7416 (1957).
77. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Т. А. Сладкова, ДАН, **112**, 880 (1957).
78. Д. В. Сокольский, Н. И. Щеглов, Л. Ф. Толстикова, Вестн. АН КазССР, **1959**, 92.
79. Д. В. Сокольский, Ф. Бижанов, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1959**, 101.
80. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. Л. Кербер, ЖОХ, **26**, 548 (1956).
81. W. H. Carothers, Ам. пат. 2130948 (20 сент. 1938); С. А., **32**, 9519 (1938).
82. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомол. соедин., **1**, 495 (1959).
83. С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, К. З. Гумаргалиева, Р. Н. Хасанова, К. Д. Сагинтаева, Там же, **3**, 699 (1961).
84. Я. А. Шмидт, В. С. Хайлов, И. Л. Кнуньянц, А. А. Артемьев, Авт. свид. СССР 105839 (26 марта 1957), приоритет от 13 окт. 1955 г.
85. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ЖОХ, **33**, 637 (1963).
86. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, А. С. Костромин, В. С. Кудинова, А. Д. Кагарлицкий, М. И. Хмура, ЖПХ, **36**, 1837 (1963).
87. Б. В. Суворов, М. И. Хмура, А. Д. Кагарлицкий, Б. А. Жубанов, М. В. Прокофьева, Авт. свид. СССР 110059 (2 ноябр. 1957), приоритет от 30 мая 1957 г.
88. D. J. Hadley, E. J. Gasson, Англ. пат. 803901 (5 ноябр. 1958); С. А., **53**, 7105 (1959).
89. A. Kersting, Пат. ФРГ 954241 (13 дек. 1956); С. А., **53**, 2164 (1959).
90. E. J. Gasson, D. J. Hadley, B. Wood, Англ. пат. 806196 (23 дек. 1958); РЖХим., **1961**, 3П143.
91. E. J. Gasson, D. J. Hadley, Англ. пат. 805555 (17 дек. 1958); С. А., **53**, 7666 (1959).
92. E. J. Gasson, D. J. Hadley, Англ. пат. 817372 (29 июля 1959); РЖХим., **1961**, 8Л158.
93. E. J. Gasson, Англ. пат. 806492 (23 дек. 1958); С. А., **53**, 11315 (1959).
94. D. J. Hadley, D. G. Stewart, Англ. пат. 809704 (4 марта 1959); РЖХим., **1961**, 5Л170.
95. A. Farkas, R. Rosenthal, Ам. пат. 2833807 (6 мая 1958); С. А., **52**, 14685 (1958).
96. С. Д. Мехтиев, М. Г. Гусейнов, ДАН АзербССР, **16**, 655 (1960).
97. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Авт. свид. СССР 113518 (11 апр. 1958), приоритет от 23 мая 1955 г.
98. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, М. И. Хмура, В. С. Кудинова, А. С. Костромин, Изв. высш. учебн. зав. (хим. и хим. технол.), **2**, 614 (1959).
99. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, Б. А. Жубанов, А. А. Сабирова, В. А. Светашева, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1962**, 67.
100. С. Д. Мехтиев, М. Г. Гусейнов, Азерб. нефтяное хозяйство, **1961**, 35.
101. J. V. Bream, D. J. Hadley, Англ. пат. 807485 (14 янв. 1959); РЖХим., **1961**, 8Л160.
102. Англ. пат. 902880 (9 авг. 1962); С. А., **58**, 4478 (1963).
103. D. J. Hadley, Англ. пат. 796766 (18 июня 1958); РЖХим., **1960**, 31810.
104. D. J. Hadley, E. Downs, Ам. пат. 2846462 (5 авг. 1958); С. А., **55**, 4441 (1961).
105. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, А. А. Сабирова, В. А. Светашева, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, **8**, 109 (1962).
106. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, М. И. Хмура, Авт. свид. СССР 123156 (10 июля 1959), приоритет от 5 марта 1959 г.
107. Б. В. Суворов, И. С. Колодина, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1952**, 92.
108. В. С. Кудинова, Б. В. Суворов, Р. У. Умарова, Теория и практика ионного обмена, Труды республ. совещ. по ионному обмену, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 90.
109. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, **2**, 114 (1958).

110. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, М. И. Хмура, А. С. Костромин, Авт. свид. СССР 112361 (3 февр. 1958), приоритет от 2 февр. 1955 г.
111. A. Farkas, A. D'Alessandro, R. Rosenthal, Ам. пат. 2784212 (5 марта 1957); С. А., **51**, 12976 (1957).
112. A. Farkas, A. D'Alessandro, R. Rosenthal, Ам. пат. 2784213 (5 марта 1957); РЖХим., **1959**, 50599.
113. М. А. Далин, Нефтехимические синтезы, ГХИ, М., 1961, стр. 77.
114. Chem. Week, **84**, 69 (1959).
115. Chem. Age, **82**, 407 (1959).
116. J. Idol, Ам. пат. 2904580 (15 сент. 1959); РЖХим., **1961**, 16Л1108.
117. И. К. Колчин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, **4**, 301 (1964).
118. Англ. пат. 884437 (13 дек. 1961); С. А., **57**, 1085 (1962).
119. А. И. Гельбштейн, С. С. Строева, Н. В. Кулькова, Ю. М. Бахши, В. Л. Лапидус, Нефтехимия, **5**, 118 (1965).
120. М. А. Далин, В. В. Лобкова, Г. А. Абаев, Б. Р. Серебряков, С. Л. Плаксинова, ДАН, **145**, 1058 (1962).
121. J. B. Bethell, J. V. Bream, D. J. Hadley, Англ. пат. 874593 (14 февр. 1959); С. А., **56**, 2340 (1962).
122. D. J. Hadley, D. G. Stewart, Англ. пат. 848924 (21 сент. 1960); РЖХим., **1961**, 17Л99.
123. J. A. Corran, R. Roberts, Англ. пат. 904418 (29 авг. 1962); С. А., **58**, 454 (1963).
124. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Д. Х. Сембаев, Авт. свид. СССР 143394 (4 нояб. 1962), приоритет от 20 марта 1961 г.
125. Б. В. Суворов, Д. Х. Сембаев, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1962**, 98.
126. D. J. Hadley, C. A. Woodcock, Англ. пат. 723003 (2 февр. 1955); С. А., **50**, 2654 (1956).
127. Сб. Гетероциклические соединения, ИЛ, М., 1953, том. I, стр. 441.
128. И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ЖПХ, **35**, 389 (1962).
129. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, ГНТИХЛ, М.—Л., 1953, стр. 126, 133.
130. D. J. Hadley, B. Wood, Англ. пат. 777746 (26 июня 1957); С. А., **51**, 18011 (1957).
131. D. J. Hadley, Англ. пат. 790937 (19 февр. 1958); РЖХим., **1960**, 70534.
132. D. J. Hadley, E. Downs, B. Wood, Ам. пат. 2839535 (17 июля 1958); С. А., **52**, 13805 (1958).
133. Е. С. Жданович, А. Ф. Галкин, И. Б. Чекмарева, Г. А. Баулина, Н. А. Преображенский, ЖПХ, **32**, 2821 (1959).
134. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, М. И. Хмура, Авт. свид. СССР 119878 (10 марта 1959), приоритет от 22 июня 1958 г.
135. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова, Б. А. Жубанов, Авт. свид. СССР 123155 (10 июля 1959), приоритет от 22 июля 1958 г.
136. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, Б. А. Жубанов, М. И. Хмура, М. В. Прокофьева, ДАН, **126**, 1286 (1959).
137. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова, Б. А. Жубанов, ЖПХ, **32**, 1642 (1959).
138. Англ. пат. 671763 (7 мая 1952); С. А., **47**, 1746 (1953).
139. Е. С. Жданович, И. Б. Чекмарева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **31**, 3272 (1961).
140. F. Porter, M. Erchak, J. N. Cosby, Ам. пат. 2510605 (6 июня 1950); С. А., **45**, 187 (1951).
141. Е. А. Павлов, Б. В. Суворов, Труды Казахск. с.-х. ин-та, серия агрономическая, **9**, 243 (1962).
142. J. V. Scudi, B. F. Duesel, G. Mayurink, Ам. пат. 2789980 (23 апр. 1957); С. А., **51**, 12985 (1957).
143. A. F. D'Alessandro, Ам. пат. 2861999 (25 нояб. 1958); С. А., **53**, 9258 (1959).
144. B. Lipka, E. Treszczanowicz, J. Jaworska, A. Jurewicz, Przem. Chem., **37**, 484 (1958).
145. E. Treszczanowicz, B. Lipka, B. Buszynska, Польск. пат. 42867 (14 марта 1960); РЖХим., **1961**, 20Л145.
146. D. T. Mowry, Chem. Rev., **42**, 189 (1948).
147. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, ГХИ, М., 1955, стр. 481.
148. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, Изв. АН АзербССР, **1954**, 55.
149. Англ. пат. 645755 (8 нояб. 1950); С. А., **45**, 9081 (1951).
150. N. Kominami, H. Hori, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Soc., **61**, 1312 (1958); РЖХим., **1960**, 66341.

151. J. W. Teter, Ам. пат. 2417892 (25 марта 1947); С. А., **41**, 5544 (1947).
152. J. W. Teter, Ам. пат. 2418562 (8 апр. 1947); С. А., **41**, 4508 (1947).
153. J. W. Teter, Ам. пат. 2643266 (23 июня 1953); С. А., **48**, 4582 (1954).
154. H. S. Bloch, Ам. пат. 2980735 (18 апр. 1961); С. А., **55**, 222238 (1961).
155. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Вестник АН КазССР, **1960**, 44.
156. R. Meyer, A. Tanzen, Ber., **46**, 3183 (1913).
157. Ch. L. Thomas, Ам. пат. 2749297 (5 июня 1956); С. А., **51**, 2858 (1957).
158. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, См. ¹⁴⁷, стр. 233.
159. J. Toyoshima, J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., **5**, 120 (1957); РЖХим., **1960**, 17050.
160. H. E. Bacon, A. V. F. Duncan, J. Am. Chem. Soc., **56**, 336 (1934).
161. R. Griessbach, P. Reinhardt, Ztschr. anorg. und allg. Chem., **281**, 241 (1955).
162. F. Raschig, Ztschr. angew. Chem., **40**, 1183 (1927).
163. N. H. Marshall, Ам. пат. 2583584 (29 янв. 1952); С. А., **46**, 7296 (1952).
164. N. H. Marshall, Ам. пат. 2583585 (29 янв. 1952); С. А., **46**, 7296 (1952).
165. P. Sabatier, G. Gaudion, С. г., **135**, 226 (1902).
166. P. Sabatier, G. Gaudion, С. г., **165**, 224 (1917).
167. С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, Изв. АН КазССР, серия химич., **1959**, 76.
168. A. Mailhe, F. Godon, С. г., **165**, 557 (1917).
169. A. Mailhe, С. г., **166**, 996 (1918).
170. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, **103**, 831 (1955).
171. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, **105**, 981 (1955).
172. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, Е. А. Реформатская, С. В. Зогова, ЖОХ, **26**, 684 (1956).
173. G. Zubay, Ам. пат. 2849478 (26 авг. 1958); С. А., **53**, 3063 (1959).
174. W. S. Brey, D. S. Cobbledick, Ind. Eng. Chem., **51**, 1031 (1959).
175. В. Орманец, Канд. дис., МГУ, Москва, 1962.
176. O. W. Brown, W. C. Frishe, J. Phys. and Colloid. Chem., **51**, 1394 (1947).
177. K. E. Marple, T. W. Evans, B. Borders, Англ. пат. 570835 (25 июля 1945); С. А., **40**, 5770 (1946).
178. K. E. Marple, T. W. Evans, B. Borders, Ам. пат. 2375016 (1 мая 1945); С. А., **39**, 4084 (1945).
179. J. P. Wibaut, Ber., **50**, 541 (1917).
180. В. Шипов, Укр. хим. журн., **8**, 347 (1933).
181. L. Andrussov, Ber., **59**, 458 (1926).
182. L. Andrussov, Франц. пат. 715052 (10 апр. 1931); С. А., **26**, 1719 (1932).
183. L. Andrussov, Ам. пат. 1957749 (8 мая 1934); С. А., **28**, 4185 (1934).
184. L. Andrussov, Герм. пат. 577339 (3 июня 1933); С., **1933**, II, 781.
185. R. Wendlaudt, Elektrochem., **53**, 307 (1949).
186. P. W. Sherwood, Petroleum Engineer, **31**, 22 (1959).
187. В. Neumann, H. Rose, Ztschr. angew. Chem., **33**, 41 (1920).
188. И. Е. Ададунов, Р. Я. Вайншенкер, Укр. хим. журн., **5**, 129 (1930).
189. Н. П. Курин, М. С. Захаров, Катализ в высшей школе, в. 1, ч. II, Изд. МГУ, М., 1962, стр. 234.
190. М. В. Поляков, В. И. Уризко, Н. П. Галенко, ДАН, **77**, 5 (1951).
191. D. C. England, V. Моск, Ам. пат. 2736739 (28 февр. 1956); С. А., **50**, 10123 (1956).
192. Chem. Age, **82**, 906 (1959).
193. S. J. Green, J. Soc. Chem. Ind., **51**, 123T (1932).
194. Ю. С. Залькинд, А. В. Кесарев, ЖОХ, **7**, 879 (1937).
195. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, В. С. Кулинова, М. И. Хмура, ДАН, **113**, 355 (1957).
196. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, Авт. свид. СССР 111888 (17 янв. 1958), приоритет от 30 авг. 1957 г.
197. R. S. Aries, Ам. пат. 2901504 (25 авг. 1959); С. А., **54**, 2273 (1960).
198. H. Köper, W. Fuchs, Пат. ФРГ 1070614 (2 июня 1960); РЖХим., 1961, 124119.
199. L. L. Ferstanding, J. B. Wilkes, Ам. пат. 2857416 (21 окт. 1958); РЖХим., **1961**, 84161.
200. J. A. Mitchell, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **53**, 321 (1931).
201. H. R. Arnold, W. A. Lazier, Ам. пат. 2200734 (14 мая 1940); С. А., **34**, 6302 (1940).
202. A. W. Ralston, W. O. Pool, J. Harwood, Ам. пат. 2033537 (15 марта 1935); С., **1936**, I, 4804.
203. A. F. MacLean, D. E. Pickart, Ам. пат. 2590986 (1 апр. 1952); С. А., **47**, 1182 (1953).
204. А. А. Введенский, М. И. Якушкин, Хим. пром., **1962**, 11.

205. W. Reppe, O. Leichte, N. Kuterop, Канад. пат. 513607 (14 июня 1955); РЖХим., **1957**, 28157.
206. J. V. Scudi, A. F. Moschetto, G. Mayurink, Ам. пат. 2680742 (8 июля 1954); С. А., **49**, 6316 (1955).
207. J. V. Scudi, A. F. Moschetto, G. Mayurink, Англ. пат. 708156 (28 апр. 1954); С. А., **49**, 10383 (1955).
208. R. S. Aries, Англ. пат. 815278 (24 июня 1959); С. А., **54**, 9961 (1960).
209. R. P. Linstead, A. R. Lowe, Ам. пат. 2100401 (30 нояб. 1938); С. А., **32**, 595 (1938).
210. A. G. Deem, W. A. Lazier, Ам. пат. 2203861 (11 июня 1940); С. А., **34**, 6947 (1940).
211. С. В. Добровольский, К. К. Гофмейстер, П. Н. Ламехов, Хим. пром., **1958**, 458.
212. Франц. пат. 766944 (13 янв. 1934); С., **1934**, II, 2749.
213. Швейц. пат. 205159 (16 авг. 1939); С. А., **35**, 2159 (1941).
214. A. G. Deem, W. A. Lazier, Ам. пат. 2149280 (7 марта 1939); С. А., **33**, 4272 (1939).
215. R. I. Hoaglin, H. E. Schultze, Ch. E. Hodges, Ам. пат. 2910502 (27 окт. 1959); С. А., **54**, 5471 (1960).
216. F. E. Kung, Ам. пат. 2373190 (10 апр. 1945); С. А., **39**, 4085 (1945).
217. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1958**, 84.
218. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, Авт. свид. СССР 109508 (4 окт. 1957), приоритет от 3 июня 1957 г.
219. W. Pritter, J. Schmidt, Пат. ФРГ 893500 (15 окт. 1953); С. А., **52**, 14686 (1958).
220. W. Pritter, J. Schmidt, Пат. ФРГ 899800 (17 дек. 1953); РЖХим., **1956**, 55733.
221. W. Wettstein, A. Renner, G. Widmer, Швейц. пат. 329369 (14 июня 1958); С., **1960**, 305.
222. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **54**, 402 (1922).
223. А. Е. Чичибабин, П. А. Мошкин, Л. С. Тяжелова, ЖРФХО, **54**, 413 (1922).
224. А. Е. Чичибабин, М. П. Опарина, ЖРФХО, **54**, 601 (1922).
225. А. Е. Чичибабин, М. П. Опарина, ЖРФХО, **59**, 1125 (1927).
226. А. Е. Чичибабин, Д. И. Орочко, ЖРФХО, **62**, 1201 (1930).
227. Англ. пат. 609059 (24 сент. 1948); С. А., **44**, 4513 (1950).
228. A. Mailhe, F. Godon, Bull. Soc. Chim. (Belge), **23**, 380 (1918).
229. A. Mailhe, F. Godon, С. г., **166**, 215 (1918).
230. J. E. Mahan, Ам. пат. 2525818 (17 окт. 1950); С. А., **45**, 2015 (1951).
231. Б. В. Суворов, М. И. Хмура, В. С. Кудинова, А. С. Костромин, Авт. свид. СССР 108570 (23 авг. 1957), приоритет от 16 февр. 1956 г.
232. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, ЖПХ, **32**, 388 (1959).
233. C. R. Wagner, Ам. пат. 2412437 (10 дек. 1946); С. А., **41**, 1235 (1947).
234. W. F. Gresham, Ам. пат. 2443420 (15 июня 1948); С. А., **42**, 7314 (1948).
235. W. F. Gresham, Ам. пат. 2452187 (26 окт. 1948); С. А., **43**, 1433 (1949).
236. Голланд. пат. 70867 (15 окт. 1952); С. А., **48**, 1416 (1954).
237. С. Р. Рафиков, Д. Х. Сембаев, Б. В. Суворов, ЖОХ, **32**, 839 (1962).
238. H. J. Nagemeier, Ам. пат. 2653964 (29 сент. 1953); РЖХим., **1955**, 316.
239. H. J. Nagemeier, Ам. пат. 2786867 (26 марта 1957); С. А., **51**, 11371 (1957).
240. Д. Х. Сембаев, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Сб. Синтез и свойства мономеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 276.
241. B. K. Howe, Th. Bewley, Пат. ФРГ 949053 (13 сент. 1956); С. А., **53**, 18868 (1959).
242. Th. Bewley, Ам. пат. 2836614 (27 мая 1958); С. А., **52**, 19951 (1958).
243. Бельг. пат. 580361 (4 янв. 1960); С. А., **54**, 8635 (1960).
244. Индийский пат. 46454 (март 1953); РЖХим., **1954**, 19137.
245. Индийский пат. 47603 (март 1953); РЖХим., **1954**, 26174.
246. D. J. Hadley, Англ. пат. 744011 (25 янв. 1956); РЖХим., **1958**, 78595.
247. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, В. С. Кудинова, Нефтехимия, Труды Среднеазиатского совещ. по нефтехимии и химич. переработке углеводородных газов, Изд. АН ТуркмССР, г. Ашхабад, 1963, стр. 253.
248. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. В. Соломин, М. И. Хмура, ДАН, **113**, 624 (1957).
249. А. В. Соломин, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, ЖОХ, **28**, 133 (1958).
250. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, М. И. Хмура, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1959**, 80.
251. M. G. Mignopas, С. г., **169**, 237 (1919).
252. А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, ЖОХ, **29**, 157 (1959).

253. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., **148**, 598 (1909).
254. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., **150**, 823 (1910).
255. Н. И. Шуйкин, А. А. Баландин, З. И. Плоткин, ЖОХ, **4**, 1444 (1934).
256. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 308.
257. Ф. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, ЖОХ, **26**, 2218 (1956).
258. H. Heinemann, Ind. Eng. Chem., **41**, 2928 (1949).
259. М. А. Попов, ЖОХ, **18**, 1109 (1948).
260. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 713.
261. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Там же, **1959**, 1992.
262. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Там же, **1960**, 1451.
263. Ам. пат. 2337421 (21 дек. 1943); С. А., **38**, 3296 (1944).
264. Ам. пат. 2337422 (21 дек. 1943); С. А., **38**, 3296 (1944).
265. N. Maх, Ам. пат. 2644834 (7 июля 1953); РЖХим., **1954**, 24445.
266. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Н. Хершковиц, ДАН, **113**, 832 (1957).
267. R. Jakob, Швейц. пат. 324670 (30 ноябр. 1957); С. А., **53**, 2094 (1959).
268. F. J. Bellzinger, T. Bewley, H. M. Stenly, Англ. пат. 709337 (19 мая 1954); РЖХим., **1956**, 52083.
269. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, И. Г. Анучина, ДАН, **88**, 79 (1953).
270. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Авт. свид. СССР 113371 (7 апр. 1958); приоритет от 3 июня 1957 г.
271. А. С. Костромин, В. С. Кудинова, С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, М. И. Хмура, Изв. АН КазССР, сер. химич., **1958**, 56.
272. Б. С. Кудинова, С. Р. Рафиков, К. Д. Сагитаева, Б. В. Суворов, ЖПХ, **35**, 2313 (1962).

Ин-т химических наук
АН КазССР