

HYDROGENACE ALKYLSUBSTITUOVANÝCH FENOLŮ

JIŘÍ TOBIČÍK a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 6, 166 28 Praha 6

Došlo dne 13.IV. 2000

Klíčová slova: alkylfenoly, hydrogenace, alkylcyklohexanol, alkylcyklohexanon, stereoselektivita

Obsah

1. Úvod
2. Hydrogenace alkylfenolů
3. Stereochemický průběh hydrogenace cykloalkanů
4. Závěr

1. Úvod

Alkylfenoly jsou cennými surovinami pro výrobu odpovídajících alkylcyklohexanonů a alkylcyklohexanolů, respektive jejich esterů. Ty nacházejí využití v oblasti chemických specialit, zejména v průmyslu látek vonných a chuťových, farmaceutickém průmyslu a jinde. Ceněny jsou např. vonné vlastnosti některých *cis*-izomerů alkylcyklohexanolů, které vznikají ve větší či menší míře vedle *trans*-izomerů. Poměr *cis/trans*-izomerů je ovlivněn mnoha faktory (typ katalyzátoru, rozpouštědlo, reakční podmínky).

Již od 20. let tohoto století se řeší problematika stereoselektivity hydrogenace substituovaných fenolů. Nejširšího využití dosáhly katalyzátory na bázi platinových kovů, niklu a kobaltu. V práci jsou shrnuty literární poznatky o stereoselektivních hydrogenacích alkylfenolů. Pozornost je věnována selektivě tvorby alkylcyklohexanonů a jejich následné hydrogenaci a selektivě tvorby *cis*-alkylcyklohexanolů vedle příslušných *trans*-izomerů.

2. Hydrogenace alkylfenolů

Na řadě kovových katalyzátorů mohou být různě substituované fenoly hydrogenovány s vysokou selektivitou na příslušné cyklohexanol¹⁻⁶. Reakce může probíhat přes odpovídající cyklohexanon, který je někdy žádaným produktem. Konečným produktem je směs *cis*- a *trans*-alkylcyklohexanolů. Obecné schéma hydrogenace alkylfenolů je následující (schéma 1).

V systému paralelních a následných reakcí lze tedy definovat dva typy selektivity. Selektivita tvorby alkylketonů při hydrogenaci alkylfenolů a selektivitu s ohledem na poměr *cis/trans*-alkylcyklohexanolů při hydrogenaci alkylfenolů resp. alkylcyklohexanonů.

Nejvyšší selektivitu tvorby ketonů vykazují palladiové katalyzátory^{3,7-14}. Rh a Ru jsou vhodné pro hydrogenace aromátů, které je žádoucí vést při šetrných reakčních podmínkách, což obvykle není případ alkylfenolů¹⁵. Ni může být rovněž vhodným katalyzátorem, pokud se ovšem neuplatní jeho hydrogenolytické účinky¹⁵. Časté je rovněž použití platiny jakožto univerzálního katalyzátoru^{15,16}.

Rychlost hydrogenace alkylfenolů klesá s velikostí alkyllové skupiny^{17,18}. Pro kresoly se rychlost zvyšuje^{9,19} v řadě *ortho* < *meta* < *para*. Při hydrogenaci alkylfenolů na Rh/C a Rh/Al₂O₃ bylo zjištěno, že tvorba ketonu je závislá na použitém nosiči¹⁸. Tvorba ketonu je preferována při sterickém stínění hydroxyskupiny objemným *ortho*-substituentem⁸.

Hydrogenaci kresolů vznikají *cis*- a *trans*-methylcyklohexanol^{10,11,20}. Poměr *cis:trans* závisí na mnoha faktorech. Stereochemie hydrogenace je ovlivňována katalyzátorem, rozpouštědlem, reakčními podmínkami a také pozicí a velikostí alkyllového substituentu²¹. Poměr izomerů získaných hydrogenací kresolů na Pd a Pt je podobný^{10,11,14} poměru získanému z odpovídajícího ketonu. Při hydrogenaci kresolů na Ru a Rh katalyzátorech bylo zjištěno, že větší množství *trans*-methylcyklohexanolu vztaženo na *cis*-izomer se tvoří hydrogenací odpovídajícího methylcyklohexanonu než z výchozího kresolu^{13,14,19}. To je v rozporu s prací²², v níž bylo prokázáno, že *cis*-izomer vzniká jako hlavní produkt hydrogenace alkylcyklohexanonu, resp. jeho enol formy, kdežto *trans*-izomery jsou spíše výsledkem přímé hydrogenace alkylfenolů. Také při

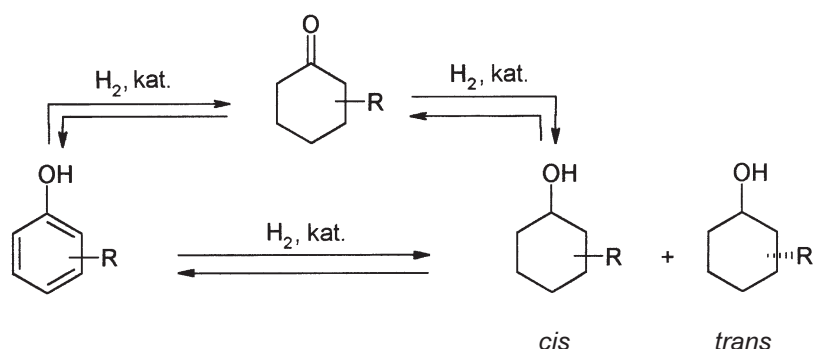


Schéma 1

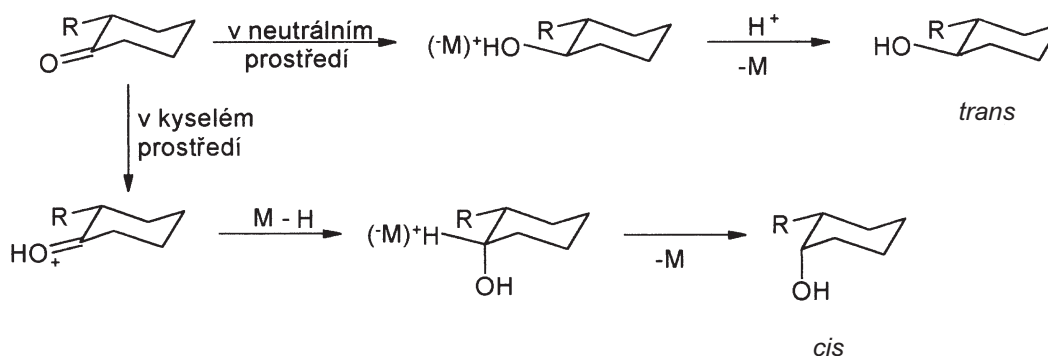


Schéma 2

hydrogenaci substituovaných cyklohexanů na Pt katalyzátoru získal Vavon¹⁶ produkt bohatší na *cis*-izomer.

Dle Skity²³ se *cis* produkt tvoří spíše v kyselém a *trans* v neutrálním nebo alkalickém^{24,25} prostředí. Neexistuje obecné pravidlo popisující vliv rozpouštědla ve spojení s působením katalyzátoru. Při hydrogenaci na Rh katalyzátoru se více projevuje vliv použitého rozpouštědla²⁶ v porovnání s Ru katalyzátorem²⁷. Na Rh se stereoselektivita zvyšuje s rostoucí permitivitou rozpouštědla. Poměr *cis*–*trans*-izomerů klesá se vzrůstající reakční teplotou²⁷.

Poměr *cis/trans*-izomerů 4-*tert*-butylcyklohexanolu, vzniklý hydrogenací 4-*tert*-butylfenolu závisí na typu katalyzátoru^{28–31}, pro niklové byl 1:2 a pro palladiové 1:1. Zvýšením množství katalyzátoru, teploty či dodatečným udržováním reakční směsi při podmínkách, za kterých byla hydrogenace vedena nedocházelo ke změně poměru *cis/trans*-izomerů³², i když by měl být při vyšších teplotách preferován termodynamicky stabilnější produkt.

Při hydrogenaci 4-*tert*-butylfenolu³³ na Rh/ γ -Al₂O₃ v isopropylalkoholu byl sledován vliv přídavku kyseliny octové na složení produktů. Se vzrůstající koncentrací kyseliny docházelo ke zvyšování obsahu *cis*-4-*tert*-butylcyklohexanolu. Autoři tento jev vysvětlili tím, že přidáním kyseliny octové dochází ke zvýšení koncentrace H⁺ (σ^+ -parciální kladný náboj) na povrchu katalyzátoru. Ty mohou být koordinovány k OH skupině 4-*tert*-butylfenolu interakcí volných elektronových párů kyslíku, které fixují OH skupinu v určité pozici. V takovém případě ztrácí OH skupina schopnost rotace kolem vazby C–O, což inhibuje transformaci *cis*-4-*tert*-butylcyklohexanolu na *trans*-izomer.

3. Stereochemický průběh hydrogenace alkylcyklohexanů

Pro pochopení vlivu řady faktorů na stereochemii hydrogenace alkylfenolů je užitečné věnovat se těmto vlivům též při hydrogenaci alkylcyklohexanů. Studium faktorů, ovlivňujících poměr *cis*- a *trans*-izomerů při hydrogenaci cyklických ketonů, je věnována pozornost již po dlouhou dobu.

Podle pravidla^{23,34} Auwerse-Skity vede hydrogenace alkylcyklohexanů na Pt katalyzátoru v kyselém prostředí ke směsi produktů bohatší na *cis*-izomer, kdežto hydrogenací na Raneyově-niklu v neutrálním nebo alkalickém prostředí je získáván hlavně *trans*-izomer. Later se Skitou³⁵ a jiní^{36–40} potvrdili, že poměr izomerů není ovlivněn jen pH prostředí, ale také teplotou, tlakem a vlastnostmi katalyzátoru.

Brewster⁴¹ navrhl empirické pravidlo: v neutrálním prostředí je adsorbovaný vodík koordinován k atomu kyslíku v ekvatoriální poloze, a proto výsledná OH skupina bude ekvatoriální (tvoří se *trans*-izomer), zatímco v kyselém prostředí je keton protonován, adsorbovaný vodík je koordinován k atomu uhlíku karbonylové skupiny v ekvatoriální poloze a výsledná OH skupina bude axiální (tvoří se *cis*-izomer) (viz schéma 2).

Barton⁴² modifikoval toto empirické pravidlo: katalytická hydrogenace v silně kyselém prostředí (rychlá hydrogenace) poskytuje OH skupinu v axiální poloze jak pro stericke stíněné, tak nestíněné ketony, zatímco v neutrálním prostředí (pomalá reakce) se tvoří OH skupina v ekvatoriální poloze pro nestíněné ketony a axiální OH skupina pro stíněné ketony.

Wicker²³ vzal v úvahu obecně uznávanou teorii *cis* adice vodíku na dvojnou vazbu^{43–45} a objasnil vznik axiálních izomerů následovně: cyklohexanon obsahující ekvatoriální substituent se adsorbuje v nejméně stíněné poloze v židličkové konformaci na povrchu katalyzátoru. Je známo, že židličková konformace cyklohexanu⁴² je stabilnější než vaničková, přičemž energetická bariéra oddělující tyto dvě formy je nízká. V židličkové konformaci cyklohexanu jsou rozlišeny dva typy geometricky odlišných C–H vazeb. Šest z těchto vazeb leží paralelně k trojčetné ose symetrie kruhu a byly nazvány „axiální“. Ostatních šest C–H vazeb, které nejsou orientovány tímto způsobem, nazýváme „kvatoriální“. Substituované cyklohexany přijaly konformaci, v které je maximální počet substituentů v ekvatoriální poloze. Takové konformační preference nepochybně vycházejí z ne vazebných interakcí. Adice vodíku probíhá z nejméně stíněné strany karbonylové vazby a tedy za vzniku axiální OH skupiny. Podle Siegela⁴⁵ stereochemie hydrogenace není určena jen sterickým stíněním mezi katalyzátorem a reaktantem, ale také sterickými interakcemi substituentu a ostatních atomů kruhu a také orientací karbonylové skupiny na povrchu katalyzátoru. Pokud je substituovaný cyklohexanon adsorbován beze změny konformace, tedy karbonylová skupina je spojena s povrchem ve dvou bodech (C a O atom karbonylu), v nejméně stíněném uspořádání, adice vodíku ze směru katalyzátoru vede ke vzniku ekvatoriální C–H vazby.

Augustine⁴⁶ rozvinul diskusi o hydrogenaci 4-substituovaných cyklohexanů (schéma 3). V kyselém prostředí je protonovaný keton adsorbován na méně stíněné straně a odejme hydridový ion z katalytického povrchu za tvorby axiální OH skupiny. V alkalickém prostředí se adsorbuje enolátový anion na méně stíněné straně, přijme vodík z katalytického povrchu a poté proton z roztoku za vzniku ekvatoriální OH skupiny.

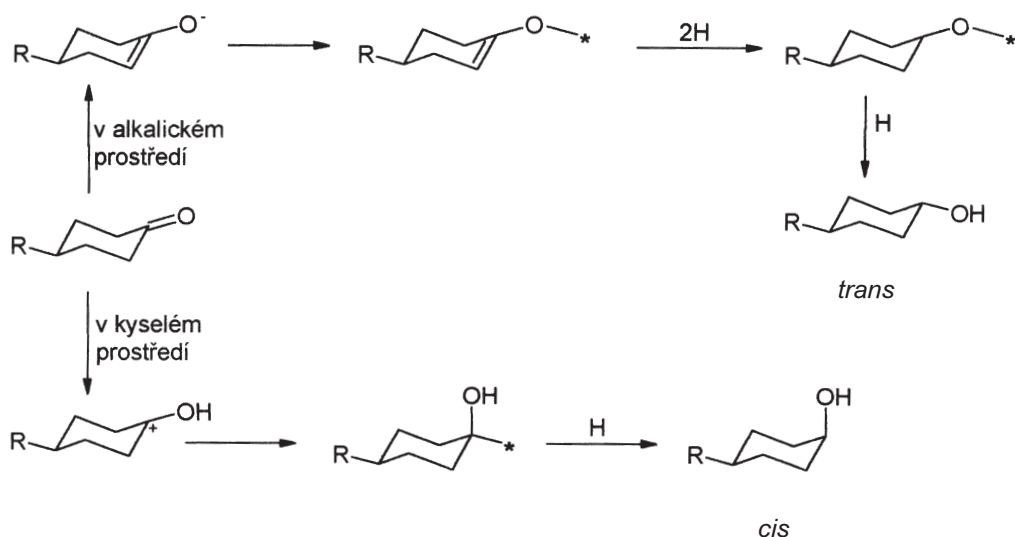


Schéma 3

Cornet a Gault⁴⁷ studovali hydrogenaci a deuteraci 2-methylcyklopentan-1-onu a 2-methylcyklohexan-1-onu v plynné fázi na různých katalyzátorech a zjistili, že počáteční poměr izomerů je téměř nezávislý na katalyzátoru a teplotě. Hydrogenace je doprovázena izomerizací, která probíhá přes π -allylový triadsorbovaný útvar I, v němž * symbolizuje aktivní místo na povrchu katalyzátoru.

Vznik izomerních alkoholů je přičítán faktu, že jak karbonylové, tak i α -uhlíkové atomy v předpokládaném triadsorbovaném útvaru mohou být atakovány vodíkem (atomárním nebo molekulárním) z obou stran kruhu.

Mitsui⁴⁸ se domníval, že se cyklohexanony, obsahující substituent v ekvatoriální poloze, adsorbují na katalyzátoru v židličkové konformaci. V souladu s teorií sterického stínění probíhá adsorpce snáze na ekvatoriální straně karbonylové vazby než na axiální straně⁴⁹.

Hydrogenací 2-substituovaných cyklohexanonů na platinových kovech se zabýval Terani^{50,51}. Z jeho pohledu začíná hydrogenace (schéma 4) π adsorpcí C=O vazby, kdy se vytvoří

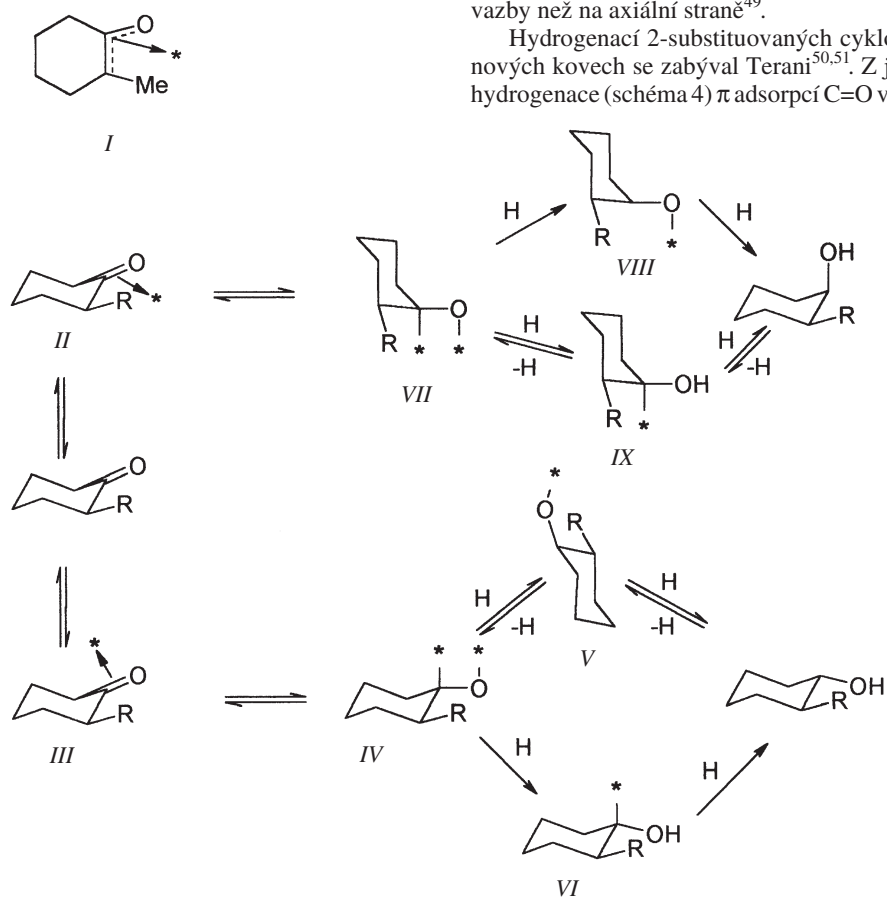


Schéma 4

dva π -adsorbované komplexy *II* a *III* v závislosti na tom, která strana se přibližuje katalytickému povrchu. π -Adsorbovaná částice *III* se nejprve přemění na diadsorbovaný komplex *IV*, který poté sorpci vodíku poskytne monoadsorbované útvary *V* a *VI*, přičemž možnost vzniku *VI* byla zamítnuta z důvodu sterického stínění mezi povrchem katalyzátoru a axiálními vodíky uhlíků C(3) a C(5). Přidáním vodíku přejde monoadsorbovaný komplex *V* na *trans*-izomer. Podobně π -adsorbovaná částice *II* poskytne prostřednictvím diadsorbovaného komplexu *VII* monoadsorbované útvary *VIII* a *IX*, ze kterých je pro následnou hydrogenaci preferován útvar *IX*, který vede ke vzniku *cis*-izomeru.

Data (tabulka I) získaná z hydrogenací ketonů^{52,53} ukazují pokles adsorpčních a reakčních parametrů Taftovy rovnice (rov. 1, resp. 2) se zvyšováním *d* charakteru kovu.

$$\log K_A^{\text{rel}} = \rho_a^* \sigma^* \quad (1)$$

$$\log k^{\text{rel}} = \rho_r^* \sigma^* \quad (2)$$

kde ρ_a^* a ρ_r^* jsou adsorpční resp. reakční parametry vystihující druh a podmínky reakce, σ^* konstanta vyjadřující polární vliv substituentů, K_A^{rel} adsorpční konstanta substituované látky vztahovaná na adsorpční konstantu nesubstituované látky a k^{rel} je rychlostní konstanta substituované látky, vztahovaná na rychlostní konstantu nesubstituované látky.

Záporné hodnoty adsorpčního parametru indikují, že záporný náboj na karbonylové skupině, která je adsorpčním centrem v molekule ketonu, se zvyšuje s rostoucí elektropozitivitou alkylové skupiny. Můžeme tedy předpokládat, že aktivní místo na povrchu katalyzátoru nese opačný náboj k náboji adsorpčního centra molekuly ketonu.

Vlivy substituentů byly sledovány také při hydrogenaci alkybsubstituovaných alifatických a cykloalifatických ketonů, přičemž cyklické ketony byly reaktivnější než alifatické ketony se stejným počtem uhlíkových atomů⁵⁴.

Studium konkurenční hydrogenace cyklohexanonu a methylcyklohexanonu na platinových kovech odhalilo, že rychlosti hydrogenace substituovaných cyklohexanonů jsou nižší než samotného cyklohexanonu (s výjimkou 4-methylcyklohexanonu na Pd)⁵⁵. Pokles rychlosti byl tím větší, čím blíže byl methyl karbonylové skupině (v případě platiny bylo pořadí opačné). Bylo zjištěno⁵⁶⁻⁵⁹, že pořadí reaktivit při hydrogenaci 2-substituovaných cyklohexanonů je 2-H > 2-Me ~ 2-Et ~ 2-Pr > 2-iPr > 2-tBu.

Se zvětšováním objemu ekvatoriálního alkybsubstituentu v daném místě kruhu roste i množství axiálního alkoholu. Pokud je substituent více vzdálen od karbonylové skupiny, je

Tabulka I

Korelace mezi *d*-charakterem kovu a adsorpčními a reakčními parametry Taftových rovnic (1) a (2) pro hydrogenace ketonů

Kov (cit. ^{52,53})	<i>d</i> -charakter [%]	ρ_a^*	ρ_r^*
Cu	36	-0,52	3,36
Pt	44	-1,06	2,90
Rh	50	-1,84	2,53

vliv tohoto efektu slabší. Jestliže kruh obsahuje také axiální substituent na β -uhlíku, tvoří se selektivně axiální alkohol.

Jestliže karbonylová sloučenina obsahuje substituent, který může interagovat s katalyzátorem svými nevezlebnými elektronovými páry (amino-, hydroxy-, alkoxy skupina, karboxylová skupina, aromatický kruh), distribuce izomerů v produktu se může lišit od očekávání učiněného na základě sterického stínění. Tento jev je znám jako kotvící efekt⁶⁰, efekt polární skupiny⁶¹, přitažlivý sterický efekt⁶².

Jsou-li methyly v 2- nebo 4-methylcyklohexan-1-onech vyměněny za MeO skupiny, poměr axiálních alkoholů se značně zvýší⁶¹ (tabulka II), zvláště při hydrogenacích na Pt, Ir a Pd. To je pravděpodobně následkem faktu, že MeO skupiny podporují adsorpci z ekvatoriální strany karbonylové skupiny díky jejich vazbě k povrchu. Podobně při hydrogenaci 2-hydroxycyklohexan-1-onu se předpokládá, že ekvatoriální OH skupina interaguje s povrchem⁶², ačkoliv vliv tohoto kotvícího efektu zde není zcela objasněn (tabulka III).

Vlivy rozpouštědel se mohou uplatnit mnoha způsoby, které nelze jednoduše odlišit jeden od druhého. Adsorbují se na povrchu katalyzátoru (zvláště obsahují-li polární skupinu⁶⁴) a tím snižují počet aktivních center, jinak důležitých pro adsorpci vodíku a reaktantu, indukují vedlejší reakce a interagují s reaktantem a tím mění sílu adsorpce.

Změny v poměru *cis/trans* způsobené rozpouštědlem při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů⁶¹ jsou zachyceny v tabulce IV. Rozdílný poměr izomerů je přisuzován rozdílné solvataci karbonylové skupiny adsorbovaných ketonů.

Tabulka II

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na různých katalyzátorech v ethanolu (tlak 101,325 kPa H₂, 298 K)

Katalyzátor	Cyklohexanon (cit. ⁶¹)			
	2-Me	2-MeO	4-Me	4-MeO
Ru	1,3	2,2	2,0	2,5
Rh	2,0	2,2	3,0	3,9
Pd	1,5	3,6	1,4	3,7
Os	2,7	2,8	1,1	1,9
Ir	1,4	8,2	1,1	6,3
Pt	3,5	30,0	1,7	17,0

Tabulka III

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na různých katalyzátorech

Katalyzátor	Cyklohexanon	
	2-OH (cit. ⁶³)	2-Me (cit. ⁴⁸)
Ra-Ni	2	2,2
5 % Ru/C	2,6	-
5 % Rh/C	1,2	2,3
5 % Pd/C	0,7	0,66
5 % Pt/C	0,65	3,5

Tabulka IV

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na Pt v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo	Cyklohexanon (cit. ⁶¹)			
	2-Me	2-MeO	4-Me	4-MeO
Ethanol	3,5	30	1,7	17
Isopropylalkohol	6,7	50	2,4	17
<i>terc</i> -Butylalkohol	13	67	3,5	22
Diisopropylether	4,5	28	1,7	19

Tabulka V

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci 4-*terc*-butylcyklohexanonu v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo (cit. ⁶⁶)	Pd	Pt
<i>terc</i> -Butylalkohol	1,1	0,25
Isopropylalkohol	0,8	0,32
Tetrahydrofuran	0,25	0,61
Cyklohexan	1,0	0,72

Procento axiálního izomeru se znatelně liší. Hydrogenací 4-*terc*-butyl-cyklohexanonu⁶⁵ na Pd nebo Pt v různých rozpouštědlech⁶⁶ (tabulka V) se získá značně odlišné množství axiálního izomeru.

Pokud je do daného systému přidána kyselina, měl by se podíl axiálních izomerů zvýšit, kdežto přidáním báze je upřednostňována tvorba ekvatoriálního izomeru.

Když byly hydrogenovány alkylsubstituované cyklohexanony na Raneyově-niklu v ethanolu, přídavek báze vždy vedl ke vzniku axiálního izomeru⁶⁷. Hydrogenace 4-alkylsubstituovaných cyklohexanonů na Pt katalyzátoru nadto poskytla⁶⁸ více axiálního alkoholu při přidání NaOH.

Vliv teploty je takový¹⁵, že termodynamicky stabilnější izomer, tj. *trans*, se tvoří při hydrogenaci za vyšších teplot, jako následek termodynamického řízení reakce.

Při nízkých tlacích je reakce adsorbovaného ketonu a vodíku pomalá (rychlost určující krok), zatímco při vysokém tlaku je povrchová reakce rychlá (adsorpce ketonu určuje rychlost)⁶⁹.

Na Rh katalyzátorech^{32,70,71} se s růstem tlaku zvyšuje obsah *cis*-izomeru, kdežto *trans*-izomery jsou výsledkem přímé hydrogenace.

4. Závěr

Přehled se zabývá katalytickými hydrogenacemi alkylsubstituovaných fenolů. Cílem bylo shrnout obecné poznatky z této oblasti heterogenní katalýzy a pokusit se formulovat obecná pravidla, popisující vlivy jednotlivých faktorů na stereoselektivitu hydrogenace. Mezi nejužívanější katalyzátory patří především nikl a platinové kovy, kde palladiové katalyzátory poskytují nejvyšší výtěžky alkylcyklohexanonů, které

jsou meziproducty hydrogenací. Vznik těchto meziproductů ovlivňuje konečný poměr *cis/trans*-izomerů alkylcyklohexanolů. Největší vliv na poměr *cis/trans*-izomerů produktů má přítomnost kyselin a bází. Nezanedbatelný je také vliv alkylových substituentů, které svou objemností podporují buď vznik substituovaného cyklohexanonu, nebo substituovaného cyklohexanolu. Vliv tlaku a teploty na stereoselektivitu hydrogenace alkylsubstituovaných fenolů není tak výrazný jako vliv ostatních faktorů. Studium mechanismu hydrogenace alkylsubstituovaných fenolů není díky následnosti reakčních kroků jednoduché a zasluží si více pozornosti. Důležitost tohoto problému podtrhují jeho teoretické i praktické aspekty.

LITERATURA

- Smith H. A.: *Catalysis 5* (Emmet P. H., ed.). Reinhold, New York 1957.
- Augustine R. L.: *Catalytic Hydrogenation*. Marcel Dekker, New York 1965.
- Kieboom A. P. G., van Rantwijk F.: *Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry*. Delft University, Delft 1977.
- Rylander P. N.: *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. Academic Press, New York 1979.
- Rimek H. J., v knize: *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, ed.), 4/1c. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980.
- Nishimura S., Taguchi H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36, 353 (1963).
- Matsumoto, M., Suzuki, T., Suzuki, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 72, 881 (1969); *Chem. Abstr.* 71, 80460d (1969).
- Czerkaev V. G., Shutikova L. A.: *Int. Congr. Essent. Oils* 7, 513 (1979).
- Růžička V., Vrbský I., Medonos V.: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Org. Chem. Technol.* 15, 21 (1970).
- Tagaki Y., Nishimura, S., Taya K., Hirota K.: *J. Catal.* 8, 100 (1967).
- Tagaki Y., Nishimura S., Hirota K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 1846 (1970).
- Tagaki Y., Nishimura S., Hirota, K.: *J. Catal.* 12, 214 (1968).
- Repellin M., Lamartine R., Perrin R., Bertholon G.: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 285, 109 (1977).
- Zymalkowski, F., Strippel G.: *Arch. Pharm.* 298, 604 (1965).
- Bartók M.: *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*. Wiley, New York 1985.
- Vavon G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1926, 666.
- Kut O. M., Gut G.: *Chimia* 34, 250 (1980).
- Samczenko N. P., Pavlenko N. V.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 18, 155 (1981).
- Bond G. C.: *Catalysis by Metals*. Academic Press, London 1962.
- Gomez R., Del Angel G., Corro G.: *Nouv. J. Chim.* 4, 219 (1980).
- Oshima M., Yoshimoto J.: *DE* 2,909,663; *Chem. Abstr.* 92, 6149b (1980).
- Silberová B., Červený L.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 67, 29 (1999).
- Skita A.: *Liebigs Ann. Chem.* 431, 1 (1923).
- Wicker R. J.: *J. Chem. Soc.* 1956, 2165.

25. Wicker R. J.: *J. Chem. Soc.* 1956, 3299.
26. Takagi Y.: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* 64, 39 (1970).
27. Freidlin L. K., Litvin L. F., Yakubenok V. V., Vaisman I. L.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1976, 976.
28. Sekiguchi M., Tanaka M.: JP 11021268; *Chem. Abstr.* 130, 124833 (1999).
29. Sekiguchi M., Tanaka S., Tsukasa M.: WO 9903815; *Chem. Abstr.* 130, 111841 (1999).
30. Sekiguchi M., Tanaka S.: US 5977402; *Chem. Abstr.* 131, 300793 (1999).
31. Konuspaev S. R.: *Dokl. Nats. Akad. Nauk Resp. Kaz.* 4, 50 (1994).
32. Krestina T. B., Koshel G. N., Shutova I. V., Egorova L. M.: *Izv. Vysh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 36, 31 (1993).
33. Pak A. M., Sokolskij D. V., Kuznetsova R. C. Konuspaev S. R. Zhabenkov Ch. N.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 33, 31 (1987).
34. von Auwers K.: *Liebigs Ann. Chem.* 420, 84 (1920).
35. Skita A., Faust, W.: *Chem. Ber.* 64, 2878 (1931).
36. Anziani P., Cornubert R.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1945, 359.
37. Cornubert R., Barraud G., Cormier M., Descharmes M., Eggert H. G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 400.
38. Hückel W., Kurz J.: *Chem. Ber.* 87, 1003, (1954).
39. Hückel W., Naher G.: *Chem. Ber.* 91, 792 (1958).
40. Hückel W., Neidlein R.: *Chem. Ber.* 91, 1391 (1958).
41. Brewster J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6361, (1954).
42. Barton D. H. R.: *J. Chem. Soc.* 1953, 1027 (1953).
43. Linstead R. P., Doering W. E. Davies S. B., Levine P., Whetstone R. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1985 (1942).
44. Farkas A., Farkas L.: *Trans. Faraday Soc.* 33, 837 (1937).
45. Siegel S.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1317 (1953).
46. Augustine R. L., Migliorini D. C., Foscante R. E., Sodano C. S., Sisbarro M. J.: *J. Org. Chem.* 34, 1075 (1969).
47. Cornet D., Gault F. G.: *J. Catal.* 7, 140 (1967).
48. Mitsui S., Saito H., Yamashita Y., Kaminaga M., Senda Y.: *Tetrahedron* 29, 1531 (1973).
49. Eliel E. L.: *The Stereochemistry of Carbon Compounds* str. 243. McGraw-Hill, New York 1962.
50. Teratani S., Tanaka K., Ogawa H., Taya K.: *J. Catal.* 51, 372 (1978).
51. Teratani S., Tanaka K., Ogawa H., Taya K.: *J. Catal.* 70, 347 (1981).
52. Simonkova J., Ralkova A., Kochloefl K.: *J. Catal.* 29, 412 (1973).
53. Iwamoto I., Yoshida Y., Aonuma T.: *Nippon Kagaku Zasshi* 92, 504 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 75949 (1971).
54. Jenck J., Germain J. E.: *J. Catal.* 65, 141 (1980).
55. Tanaka K., Takagi Y., Nomura O., Kobayashi J.: *J. Catal.* 35, 24 (1974).
56. Chihara T., Tanaka K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 507 (1979).
57. Chihara, T.; Tanaka, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 512, (1979).
58. Chihara T., Tanaka, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 633 (1979).
59. Chihara T., Tanaka K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 3270 (1980).
60. Rader C. P., Wicks G. E., Young R. L., Aaron H. S.: *J. Org. Chem.* 29, 2252 (1964).
61. Nishimura S., Katagiri M., Kunikata Y.: *Chem. Lett.* 1975, 1235 (1975).
62. Chihara T., Tanaka K.: *Chem. Lett.* 1977, 843 (1977).
63. Chen C. Y., Huang S. C., Chen S. C.: *J. Chin. Chem. Soc.* 22, 335 (1975).
64. Thompson H. W., McPherson E., Leuces B. L.: *J. Org. Chem.* 41, 2903 (1976).
65. Sekiguchi M., Tanaka S.: EP 755910; *Chem. Abstr.* 126, 185831 (1999).
66. Nishimura S., Ishige M., Shiota M.: *Chem. Lett.* 1977, 535.
67. Horiuti J., Polanyi M.: *Trans. Faraday Soc.* 30, 1164 (1934).
68. Sugahara M., Tsutchida S., Anazawa, I.: *Chem. Lett.* 1974, 1389.
69. Selyakh I. V., Dolgov B. N.: *Zh. Prikl. Khim.* 38, 2034 (1965).
70. Konuspaev S. R., Nurbaeva R. K., Zhabenkov Ch. N., Imankulov T. S.: *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* 2, 49 (1990).
71. Konuspaev S. R., Zhabenkov Ch. N., Imankulov T. S., Nurbaeva R. K.: *Kinet. Katal.* 34, 82 (1993).

J. Tobičik and L. Červený (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Hydrogenation of Alkyl-Substituted Phenols**

The review deals with catalytic hydrogenation of alkyl-substituted phenols. Its aim was to summarize general findings from this field of heterogeneous catalysis and to try to formulate general rules describing the effects of various factors on stereoselectivity of the hydrogenation. Nickel and platinum metals rank among the most frequently used catalysts, the palladium catalysts affording the highest yields of alkylcyclohexanones, hydrogenation by-products. Their formation affects the final ratio of *cis/trans* isomers of alkylcyclohexanols but acids and bases exert the greatest influence. The influence of alkyl substituents, which, in dependence on their bulkiness, promote either the formation of a substituted cyclohexanone or cyclohexanol, cannot be neglected either. The influence of pressure and temperature on the stereoselectivity of hydrogenation of alkyl-substituted phenols is not so pronounced as the influence of the other factors. Although mechanistic studies of hydrogenation of alkyl-substituted phenols are not simple due to consecutive reaction steps, they deserve more attention. The importance of the problem is due to its theoretical and practical aspects.