

УДК 547.233

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

✓ В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин

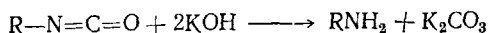
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1945
II. Методы синтеза алифатических аминов . . . . .	1948
1. Аминирование спиртов . . . . .	1948
2. Аминирование карбонильных соединений . . . . .	1950
3. Аминирование галоидопроизводных . . . . .	1952
4. Присоединение аммиака к олефинам . . . . .	1953
5. Синтезы аминов и диаминов гидрированием нитрилов . . . . .	1955
6. Другие способы получения аминов . . . . .	1958

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия аминов давно привлекала внимание исследователей. Особенно многочисленны работы по химии ароматических аминов, однако в последнее десятилетие появляется все больше работ, посвященных изучению алифатических и алициклических аминов и каталитических методов их синтеза. Эти соединения были объектом не только теоретических исследований, но и ряда работ, связанных с решением важных научно-технических задач. Материал по химии алифатических и алициклических аминов не объединен, и в литературе последних лет нет обзорных работ по этому важному разделу химии. Настоящая работа в известной мере заполняет этот пробел. Известная же обобщающая работа Эмерсона<sup>1</sup> относится к 1949 г. и, естественно, не содержит материалов, опубликованных позднее.

Алифатические амины были впервые открыты Вюрцем в 1849 году<sup>2</sup> при перегонке эфиров изоциановой кислоты с едким кали:

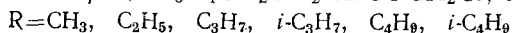


В настоящее время имеется ряд общих и частных методов синтеза аминов. Наибольшее распространение приобрели каталитические методы. Они весьма разнообразны как по исходным веществам, так и по применяемым катализаторам; меняя условия проведения реакции, можно изменять в зависимости от поставленной задачи выход первичного, вторичного и третичного амина. В качестве исходных веществ для синтеза аминов используются спирты и простые эфиры, галоидопроизводные, альдегиды и кетоны, азотсодержащие соединения и непредельные углеводороды. Предложены катализаторы, при помощи которых возможно превращение одних аминов в другие. Учитывая обилие литературного материала по данной проблеме, мы сочли целесообразным изложить в данной статье вопросы, относящиеся только к собственно аминам, и не рассматривать аминопроизводные с другими функциональными группами.

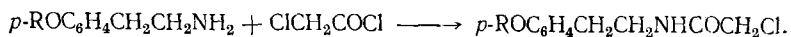
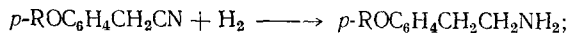
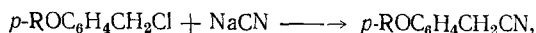
Амины — многотоннажный продукт промышленности основного органического синтеза. Они используются в производстве пластических масс, взрывчатых веществ, красителей, искусственных волокон и в ряде других

отраслей промышленности. Например, виниламины служат ингибиторами полимеризации винилацетилена<sup>3</sup>, применяются в качестве ускорителей вулканизации<sup>4</sup> и крашения полиакрилонитрильных волокон<sup>5</sup>. Первичные, вторичные и третичные амины в виде аддуктов с боранами используются для восстановления органических соединений<sup>6</sup>. Вторичные алифатические амины служат для синтеза енаминов, при полимеризации и сополимеризации которых получают вспомогательные вещества для текстильной промышленности и производства пластмасс<sup>7</sup>. Некоторые высшие первичные амины, например пальмитиламин и стеариламин, в результате конденсации с метилоламидами, дают продукты, применяющиеся в качестве вспомогательных веществ в текстильной промышленности<sup>8</sup>. Первичные и вторичные алифатические амины употребляются для получения аминокролеинов<sup>9</sup>. Алифатические амины с 2—20 атомами углерода в молекуле служат в качестве добавок для связывания металлических примесей при перегонке спиртов, получаемых гидроформилированием олефинов и последующим восстановлением образующихся альдегидов водородом на никелевом катализаторе<sup>10</sup>. В связи с имеющимися данными о способности некоторых высокомолекулярных первичных алкиламинов подавлять развитие туберкулезных бацилл, были синтезированы и показали максимальную активность *in vitro* 1-аминододекан, 2-аминотридекан, 3-аминотетрадекан<sup>11</sup>. Установлено, что первичные амины, содержащие в молекуле не более пяти углеродных атомов, быстро воспламеняются при действии высококонцентрированной азотной кислоты и могут применяться в качестве топлива для жидкостных реактивных двигателей. При этом было найдено, что разветвление цепи углеродных атомов в молекуле амина уменьшает, а увеличением числа алкилов в аминогруппе, наоборот, повышает скорость воспламенения. Раствор триэтиламина в мета-ксилидине применялся немцами под названием «Тонка 250» как топливо для ракетных двигателей. Смесь стереоизомерных 2,7-диаминооктанов используется для получения полиамидов с адипиновой кислотой. При поликонденсации образуются полиамиды с молекулярным весом  $\approx 50\,000$ <sup>12</sup>. Для исследования ганглиолитического действия синтезированы вторичные диамины  $C_2H_5NHCR_2(CH_2)_nCR_2NHC_2H_5$ , где  $R=CH_3$  или  $C_2H_5$ ;  $n=2-7$ . Наибольшее ганглиоблокирующее действие наблюдается при  $n=4$  и  $R=C_2H_5$ <sup>13</sup>. Алифатические амины типа  $(CH_3)_2NH$  и др. применяют для синтеза некоторых этаноламинов, обладающих спазмолитическими свойствами. Например, из 4-метокси- $\omega$ -хлорацетофенона и диметиламина получен эффективный 4-окси- $\omega$ -диметиламиноацетофенон<sup>14</sup>.

Миджоян, Ароян, Овсепян<sup>15</sup> провели исследования в области аминов и их производных с целью получения некоторых хлорацетамидов и уретанов. Синтезированы  $p\text{-}ROC_6H_4CH_2CH_2NHCOSCH_2Cl$ ; где



по схеме:



Изучены изменения противосудорожного действия хлорацетамидов типа  $p\text{-}ROC_6H_4CH_2CH_2NHCOSCH_2Cl$ . С увеличением  $R$  амины типа  $p\text{-}ROC_6H_4CH_2CH_2NH_2$  использованы также для синтеза некоторых уретанов, представляющих интерес с точки зрения их канцеролитической активности.

Хорлин, Воротникова, Кочетков<sup>16</sup> синтезировали третичные алифатические амины, обладающие ганглиолитической активностью. Полученные амины подвергали фармакологическому изучению.

Кайо Фуджи<sup>17</sup> синтезировал семь производных 2-(дифенил-метокси)-этиламина и шесть производных 3-(дифенилметокси)-пропиламина и испытал их противосудорожную активность по типу, аналогичному действию папаверина. Испытания проведены на гладкой мускулатуре матки крыс, кишечника мышей и трахеальных мускулов морских свинок.

Бонвисимо и другие<sup>19</sup> синтезировали успокаивающие агенты ксантен и тиоксантен-Δ,<sup>9γ</sup>-пропиламины и родственные соединения.

Риен, Нильсон и другие<sup>19</sup> синтезировали галондэтинилпроизводные ацетиленаминов и провели фармакологические испытания на крысах. Наибольшую активность обнаружили те галондэтинилпроизводные ацетиленаминов, которые содержат *трет.*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-группу атома азота и имеют радикал метил.

Бьерн<sup>20</sup> в поисках новых местно анестезирующих средств, а также для выяснения влияния структуры на физиологическую активность получил *втор.*-бутиламиноацетанилиды. При этом было установлено, что введение СН<sub>3</sub>-группы к α-С-атому в аминной части молекулы не всегда повышает анестетическую активность, но всегда увеличивает токсичность, и что замена изопропильного на *втор.*-бутильный радикалы при азоте при идентичности остальной части молекулы повышает как анестетическую активность, так и токсичность.

Из диаминов (триметилендиамина и др.) и высокомолекулярных жирных кислот, в присутствии незначительных количеств Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, получают полиамиды. Последние применяют как антиоксиданты для пластических масс<sup>21</sup>. Для приготовления сильно действующих ингибиторов коррозии стали и других металлов употребляют смоляные амины<sup>22</sup>. N-замещенные акриламиды, необходимые для полимеризации и сополимеризации, получают дегидратацией N-замещенных гидракриламидов, которые синтезируют реакцией β-пропиолактона с аминами в присутствии воды<sup>23</sup>. Некоторые амины, например, метиламин и др., употребляют в технике для гидроконденсации с L-фенилацетилкарбинолом в присутствии платинового катализатора<sup>24</sup>. Амины используют также для стабилизации солей сорбиновой кислоты<sup>25</sup>. Диэтилентриамин с окисью этилена служат для приготовления полиоксидиэтилированных полиаминосоединений (N,N'-диоксиэтил-N,N',N''-трикарбоксиметилдиэтилентриамин), которые образуют растворимые в воде комплексные соединения с металлами Ca, Ba, Sr, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Al. Комплекс с Fe применяется в сельском хозяйстве для обогащения железом citrusовых растений, произрастающих на известковых почвах<sup>26</sup>. Реакцией акрилонитрила с моно-, ди- и полиаминами получены ускорители окрашивания акрилонитрильных волокон анионными красителями<sup>27</sup>. Новые комплексные соединения синтезируют из изоцианатов с третичными аминами<sup>28</sup>. Диаминоалкены применяют в технике в качестве добавок к топливу для повышения скорости его сгорания<sup>29</sup>. Метиламины употребляют в кожевенной промышленности, для получения ускорителей вулканизации каучука, производства взрывчатых веществ, бактерицидных и фармацевтических препаратов<sup>30</sup>. Циклогексиламин применяется в синтезе эмульгаторов, антикоррозионных покрытий, средств для вулканизации резины и т. д.<sup>31</sup>. Приведенную литературу по использованию аминов нельзя считать исчерпывающей, она лишь иллюстрирует большое разнообразие путей использования аминов в различных отраслях хозяйства.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Методы синтеза алифатических аминов и условия получения этих реакционноспособных и лабильных веществ весьма разнообразны. Они существенно изменяются в зависимости от природы исходных соединений и поэтому материал расположен в соответствии с природой аминированных продуктов.

### 1. Аминирование спиртов

Баум <sup>32</sup> считает, что из всех дегидратирующих катализаторов для получения аминов из спиртов или эфиров лучшим катализатором оказалась окись алюминия. Автор изучил аминирование *n*-пропилового, *n*-бутилового, *i*-бутилового, *i*-амилового спиртов и *n*-дибутилового эфира при 220—550°. Было установлено, что оптимальная температура лежит в интервале 200—350° для первичных спиртов, 300—530° для вторичных и 400—550° для третичных спиртов. Соотношение количества аммиака и спирта существенно влияет на относительные количества образующихся аминов. Для преимущественного образования первичных аминов необходимо молярное отношение спирт — аммиак, равное 4 : 1. Для образования вторичных аминов из спиртов нормального строения это отношение должно быть 2 : 1 или 3 : 1, а для спиртов изостроения 1 : 1. Значительное влияние на выход аминов оказывает время контакта. На основании своих представлений о механизме каталитического аминирования автор рекомендует вводить в систему спирт — аммиак или эфир — аммиак небольшое количество воды. Оказалось, что эта добавка способствует повышению выхода первичных аминов и не влияет на общее количество образующихся аминов. Катализатор из окиси алюминия при температурах до 400° не теряет своей активности практически неограниченное время.

Гошори <sup>33</sup> синтезировал амины при парофазном аминировании алифатических спиртов или эфиров при 300—400° с катализатором из окислов металлов II, III и IV групп Периодической системы или силикагеля, на который наносились окислы металлов V, VI, VII или VIII групп. Наиболее часто он использовал окислы хрома, никеля или кобальта. Автор во втором патенте <sup>34</sup> при каталитическом аминировании бутанола при 347° и молярном отношении бутанола и аммиака, равном 1 : 4, получил 24,9% первичного и 29,2% вторичного бутиламинов. В третьем патенте <sup>35</sup> автор аминировал бутанол при 320° в присутствии катализатора, приготовленного на основе молибдата аммония, наличие которого позволяет проводить реакцию при более низкой температуре. Выход 32,6% первичного и 23,6% вторичного бутиламинов.

Шмит <sup>36</sup> рекомендует использовать окись алюминия в качестве катализатора для реакции метилового спирта с аммиаком при 450°. Образование триметиламина может быть сведено к минимуму путем добавления 1—2 молей водяного пара.

Тейлор и Рейнольдс <sup>37</sup> получали амины из алифатических спиртов, имеющих в молекуле от 2 до 13 углеродных атомов. Пары спирта вместе с аммиаком и водородом пропускали над катализатором гидрирования при 140—230°. Катализатор — элемент VIII группы Периодической системы элементов.

Дейвис, Рейнольдс и другие <sup>38</sup> предложили способ получения аминов из алифатических первичных и вторичных спиртов с 2—9 атомами углерода в молекуле или соответствующих им альдегидов и кетонов. С этой целью пары спирта с аммиаком и водородом при 240—300° и давлении 10—25 атм пропускают над медным катализатором.

Фаулер<sup>39</sup> синтезировал 1,2-диаминопропан из 1-аминопропанола-2 при нагревании с аммиаком в жидкой фазе при 150—250° и давлении 28—140 атм в присутствии катализатора гидрирования, состоящего из тонкоизмельченного никеля или кобальта.

В одном швейцарском патенте<sup>40</sup> указывается метод получения моно-, ди- и триалкиламинов из первичных и вторичных алифатических спиртов в присутствии медного или алюмо-бариевого катализаторов при 240—300° и давлении 10—25 атм.

Во французском патенте<sup>41</sup> предлагается получать первичные амины из алифатических спиртов в две ступени. Сначала пары спирта с избытком аммиака проходят над катализатором из окислов железа при 360—420°. Полученный конденсат, после удаления избыточного аммиака, пропускают над никелевым катализатором гидрирования при 100—130° и давлении 100—150 атм.

Попов и Шуйкин<sup>42</sup> изучили аминирование спиртов и установили, что данные Баума о промежуточном образовании в этой реакции альдегидов, кетонов, простых эфиров или неустойчивых соединений спирта с катализатором не подтверждаются. По мнению авторов, образование аминов протекает путем непосредственного выделения элементов воды из молекул спирта и аммиака при их столкновении на активной поверхности катализатора.

Каталитическим аминированием простых эфиров Козлов и Панова<sup>43</sup> получили с высоким выходом алифатические амины. Пары дибутилового или диизобутилового эфиров пропускали над  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ThO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в струе аммиака под давлением 1—9 атм при различных температурах. Оптимальные условия: 370—375° и давление 9 атм. После разгонки катализата были выделены смеси: бутиламина с дибутиламином и изобутиламина с диизобутиламином.

Бельчев и Шуйкин<sup>44</sup> провели каталитическое аминирование *n*-бутилового спирта над смешанными окисными катализаторами. Наиболее активным оказался катализатор из 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В его присутствии при 405° и объемной скорости 0,75 было получено 42,8% аминов (17,5% первичных, 20,5% вторичных и 4,8% третичных).

Козлов и Панова<sup>45</sup> аминировали бутиловые спирты при 250—400° и давлении 1—10 атм в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из *n*-бутилового спирта получено 89,9% аминов (62% первичных, 29,8% вторичных и 8,2% третичных). В тех же условиях изобутиловый спирт дал 68,8%, а трет.-бутиловый спирт 25,3% аминов.

Во французском патенте<sup>46</sup> предлагается способ аминирования первичных или вторичных алифатических спиртов газообразным аммиаком над восстановленными металлами Ni, Co, Cu, Pt или Pd при наличии акцептора водорода (альдегида или кетона, соответствующего взятому спирту). Выход аминов достигает 85%.

Рейс и Кон<sup>47</sup> разработали способ получения вторичных и третичных аминов. Первичные или вторичные алифатические амины авторы алкилируют спиртами в присутствии Ni-Ренея. Из бутиламина и безводного этилового спирта был получен  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ , выход которого составлял 54%. Из дибутиламина и безводного этилового спирта получен  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$  с выходом 42%.

Нёске и Коллинг<sup>48</sup> получили амины из алифатических спиртов через нитрилы. Сначала пары спирта с избытком аммиака авторы пропускали над железным катализатором при 300—470°. Полученный конденсат, после удаления избытка аммиака, гидрировали на Ni-катализаторе при 80—160° и давлении 100—150 атм. Выход первичных аминов составлял 75—85%, вторичных и третичных аминов — 5—15%.

Патнак и Рао <sup>49</sup> синтезировали метиламины, исходя из метанола при 425° в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход аминов:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  — 50%,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  — 25% и  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  — 25%.

Башкиров, Каган и Клигер <sup>50</sup> разработали способ восстановительного аминирования алифатических спиртов или альдегидов при 230°, 100 атм. над  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{V}_2\text{O}_5)$ . Выход аминов составлял 95—97%.

Бельчев, Шуйкин и Новиков <sup>51</sup> провели парафазное аминирование первичных спиртов (бутиловых и амиловых) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и смешанных катализаторах. Наиболее высокий выход бутиламинов (80%) был получен в присутствии 5%-ной  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кочетков, Хорлин и другие <sup>52</sup> синтезировали вторичные амины с разветвленной цепью общей формулы:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCR}_2(\text{CH}_2)_n\text{CR}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$   $n=2-7$ . Исходными продуктами служили диолы типа  $\text{HO}\text{CR}_2(\text{CH}_2)_n\text{CR}_2\text{OH}$ .

Каган, Башкиров, Клигер и другие <sup>53</sup> исследовали процесс аминирования высших алифатических спиртов в присутствии промотированного плавящего железного катализатора под давлением водорода. На примере аминирования октиловых спиртов установлено влияние на этот процесс давления, температуры, объемной скорости, состава исходного газа, а также влияние строения исходного спирта. При аминировании октанола-1 с повышением температуры от 230 до 270° общая степень превращения повышается с 89,5 до 96,5%, а выход побочных продуктов возрастает в три раза, причем при 240—250° и 100 атм выход аминов проходит через максимум 86,0%. При аминировании октанола-2 увеличивается выход первичных аминов до 92%. Разветвление углеродной цепи резко снижает выход аминов и приводит к уменьшению выхода вторичных и третичных аминов в катализате. Так, 2-метилгептанол-4 превращается в амины лишь на 71,0%, октанол-4 на 85,0%, 2-этилгексанол-1 на 75,0%, а октанол-1 на 90,0%.

Козлов <sup>54</sup> проводил аминирование первичных, вторичных и третичных алифатических и алициклических спиртов под давлением в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 370—380°. Повышение давления  $\text{NH}_3$  до 8—10 атм подавляет побочные реакции и в несколько раз увеличивает выход аминов до 90% теоретического в расчете на вошедший в реакцию спирт.

## 2. Аминирование карбонильных соединений

Карбонильные соединения как возможные исходные продукты для синтеза аминов, с трудом получающихся из других веществ, привлекли к себе внимание ряда исследователей.

Григоровский и Марголина <sup>55</sup> изучили восстановительное аминирование бутанала в жидкой фазе с мелкодисперсным никелем. Выход бутиламина 74—80%.

Олин и Мак-Кенна <sup>56</sup> исследовали аминирование альдегидов в паровой фазе при 175—180° в присутствии водорода над никелем или кобальтом. Выход аминов 87,7—90,9%.

Бэми, Айер и Гуха <sup>57</sup> проводили восстановительное аминирование кетонов над мелкодисперсным никелем (5—10%). Выход аминов достигал более 80%. Были получены следующие амины: 2-аминобутан, 2-аминопентан, 2-аминогептан, 2-аминооктан, 3-аминопентан и 2-аминогексан.

Александр и Майзгейдз <sup>58</sup> получали первичные амины при восстановительном аминировании кетонов под давлением. Авторы использовали в качестве катализатора платину и заметили, что добавление хлористого аммония повышает выход аминов.

Попов и Шуйкин<sup>59</sup> исследовали возможность аминирования ацетона при действии водорода и аммиака в газообразной фазе в присутствии платинированного силикагеля. Авторы установили, что ацетон при 240° в указанных условиях дает до 37,1% первичного амина.

В следующей работе Попов, Шуйкин и Барановская<sup>60</sup> изучили влияние на выход аминов природы углеводородных радикалов в различных кетонах при их каталитическом аминировании. Было найдено, что алифатические кетоны с одинаковыми радикалами аминируются с большей легкостью, чем кетоны с различными радикалами. Удлинение углеродной цепи в одном из радикалов приводит к уменьшению выхода аминов тем в большей степени, чем больше разница в числе атомов углерода в радикалах молекулы кетона.

Хентрих и Кайзер<sup>61</sup> предложили способ получения алифатических аминов из ненасыщенных кетонов и аммиака или первичного амина. Реакцию проводят в присутствии Ni—Mn—Fe катализатора при 120° и 80 атм.

Ифленд и Те-Фу-Вен<sup>62</sup> получали алифатические амины восстановлением соответствующих кетоксимов на скелетном Ni-катализаторе при 20° и 4 атм. Выход аминов 51—85% (2-аминопентан 85%, 2-аминооктан 51%, 2-аминогептан 45%).

Тетер<sup>63</sup> дает рецепт приготовления катализатора аминирования, применяющегося в суспензиях. Состав катализатора: кобальт — 30—70%, носитель — кизельгур с небольшим количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Скита, Штюмер и другие<sup>64</sup> рекомендуют способ получения третичных алифатических аминов каталитическим восстановлением карбонильных соединений в жидкой фазе в растворе, близком к нейтральному при нормальной температуре и повышенном давлении. В присутствии Pt/BaSO<sub>4</sub> при 20° и 3,4 атм в водноспиртовом растворе из ацетата аммония и соответствующих альдегидов были получены триэтиламин, трибутиламин и другие амины.

Репле, Хейнцелер и Кутепов<sup>65</sup> синтезировали вторичные и третичные алифатические амины (диэтиламин, диэтилизобутиламин и др.) при 24-часовом взаимодействии альдегидов или кетонов с аммиаком или аминами в присутствии воды при 160° и введении окиси углерода под давлением 120—200 атм в автоклаве из нержавеющей стали.

Тресчанович, Яворска и другие<sup>66</sup> проводили синтез этиламина из ацетальдегида, водорода и аммиака в присутствии дегидратирующего катализатора. Проведены сравнительные исследования в присутствии двух различных катализаторов: 1) 1—7,9% Ni, 2,1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 90% пемзы и 2) 4,9% Ni и 51% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выход аминов 58,7 и 64,5%.

В английском патенте<sup>67</sup> способ производства алифатических или циклоалифатических аминов основан на взаимодействии альдегидов с аммиаком или аминами в присутствии Ni или Co. Реакция проходит в жидкой фазе, используются низкокипящие растворители (спирт, углеводород). Последующее гидрирование проводят при повышенной температуре под давлением.

Шаде<sup>68</sup> патентует способ получения чистого *n*-бутиламина из технического масляного альдегида, содержащего в качестве примесей кетоны и эфиры. В зависимости от количества вводимого в реакцию аммиака и наличия кетонов в исходном альдегиде, может образоваться дибутил-амин. Реакцию проводят в присутствии 50% Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Шаде и Шперлинг<sup>69</sup> разработали способ превращения моно- и триэтиламина в диэтиламин. Их вводят в реакцию друг с другом при 150—180° в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, водорода и аммиака под давлением 2—3 атм. Смесь моно- и триэтиламина образуется как побочный продукт

при получении диэтиламина восстановительным аминированием уксусного альдегида.

Тиндали<sup>70</sup> получал вторичные алифатические амины гидрированием смеси алифатических кетонов с безводным аммиаком или первичными аминами, содержащими от 1 до 8 углеродных атомов. Реакцию проводят в присутствии Со на  $\text{CaSO}_4$  или  $\text{BaSO}_4$  при  $160^\circ$  и давлении 70—105 атм. Выход диэпропиламина 73%.

Раух<sup>71</sup> предлагает способ получения алкилденалкениламинов из  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$  и аммиака при  $200^\circ$  при использовании смешанного марганцево-кобальтового окисного катализатора на пемзе (7,5% Мп и 1,5% Со). Выход изобутилиденизобутиленамина 97,4%.

Тресчанович, Яворска и другие<sup>72</sup> для получения диэтиламина из уксусного альдегида, водорода и аммиака применяли в качестве катализатора 49% Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , восстановленный водородом при  $320^\circ$ . Выход диэтиламина составлял 54,2%, считая на уксусный альдегид.

В работе<sup>73</sup> для усовершенствования метода<sup>68</sup> получения аминов из альдегидов, аммиака и водорода предложено испарять альдегид при  $\sim 40^\circ$  до смешения с водородом, чем предотвращается образование смол и значительно увеличивается время работы катализатора.

Гюнтер и Жютта<sup>74</sup> при гидрировании полиенальдоксимов на скелетном Ni под давлением получили с хорошим выходом соответствующие высшие первичные *n*-алкиламины. Из декатетраенальдоксима был получен дециламин. Выход 90%.

Моррис, Смит и другие<sup>75</sup> разработали два способа получения циклогептиламина. По первому способу гидрируется оксим циклогептанона в метиловом спирте при  $60^\circ$  и 0,75—1 атм в присутствии  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход циклогептиламина 80%. По второму способу гидрируется циклогептанон в смеси жидкого  $\text{NH}_3$  и спирта при  $70^\circ$  и 100 атм. Выход циклогептиламина 61%.

Сайто Ацудзи<sup>76</sup> получил гексаметилендиамин из оксиадипальдегида при взаимодействии с аммиаком и водородом в течение 6 часов с небольшим количеством спирта в присутствии скелетного никеля при  $220\text{--}240^\circ$ . Выход гексаметилендиамина 72%.

### 3. Аминирование галоидопроизводных

Синтез аминов каталитическим алкилированием галоидопроизводных представляется весьма заманчивым и перспективным в первую очередь потому, что галоидалканы являются доступным, массовым и относительно дешевым исходным сырьем. Кроме того, следует иметь в виду, что в настоящее время есть возможность получать галоидалканы практически любого заданного строения и, следовательно, на этой основе возможно синтезировать самые разнообразные амины.

Некрасова и Шуйкин<sup>77</sup> исследовали каталитическое алкилирование аммиака галоидопроизводными алканов и цикланов в паровой фазе при атмосферном давлении. Аминирование хлоралканов проводили при  $310^\circ$  в контакте с катализатором, приготовленным на основе окиси магния. С увеличением длины цепи от  $\text{C}_4$  до  $\text{C}_{10}$  выход аминов в катализатах возрастал от 60 до 78,6%. Аминирование хлорциклопентана, хлорциклогексана и бромциклогексана проводили при  $340^\circ$ . Авторы<sup>73</sup> исследовали также влияние природы галоида и его положения в молекуле на аминирование галоидалканов. Наибольший выход аминов получился при аминировании хлорпроизводных, а наименьший — при аминировании иодпроизводных. Положение галоида в галоидалканах оказывает значительное влияние на выход аминов.



Броун и Лестер<sup>79</sup> поставили целью синтезировать первичные алкиламины с длинной углеродной цепью, а также с различным расположением аминогруппы в углеродной цепи. Амины были синтезированы тремя способами: реакцией Гофмана, реакцией Лейкарта и восстановлением амидов в эфире в аппарате Сокслета. По первому способу выход аминов достигал 60—78%. По реакции Лейкарта амины готовили из соответствующих кетонов с выходом 50—63%. По третьему способу амины получали восстановлением амидов с помощью  $\text{LiAlH}_4$  в эфире, в аппарате Сокслета при нагревании. Выход аминов колебался в пределах 50—62%.

Шульте и Гус<sup>80</sup> синтезировали первичные алифатические амины с тройной связью из 1-галоидалкинов и гексаметилентетрамина в хлороформе с последующим разложением четвертичной гексаминиевой соли спиртовым раствором  $\text{HCl}$ . Исследовано влияние на реакцию длины цепи и положения тройной связи. Четвертичные гексаминиевые соли легко образуются при  $\sim 20^\circ$  с выходов 90% из 1-галоидалкинов-2 независимо от длины цепи. Из 1-галоидалкинов-1 четвертичная гексаминиевая соль не образуется ни на холоду, ни при нагревании. С увеличением длины цепи устойчивость четвертичной гексаминиевой соли падает.

Ткачинский и Котелко<sup>81</sup> получили этилендиамин с выходом 45% при реакции дихлорэтана с аммиаком. Одновременно выделены диэтилентриамин (34%) и триэтилентетрамин (12%). Аналогичным способом Ткачинский<sup>82</sup> получил 1,2-диаминопропан и другие диамины, исходя из дигалогидпроизводных.

Хеннион и Хенцель<sup>83</sup> получали амины, синтез которых затруднен стерически. Первичные и вторичные амины подвергались алкилированию трет.-ацетиленхлоридами. Из  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  и 3-хлор-3-метилбутин-1 был получен 3-изопропиламино-3-метилбутин-1 при  $20^\circ$  через 7 суток. Выход 58%. Ацетиленовые амины были восстановлены в соответствующие аллильные и насыщенные амины. Так, 3-изопропиламино-3-метилбутин-1 в петролейном эфире, содержащем 0,01 г 10%-ного  $\text{Pd/C}$ , гидрировался в течение 7 часов при  $20^\circ$  под давлением. При этом был получен 3-изопропиламино-3-метилбутен с выходом 71%.

Нельсон, Кесседи и другие<sup>84</sup> получили  $\text{ClC(R)}_2\text{(R')C}\equiv\text{CHCl}$  при взаимодействии  $\text{HOC(R)(R')C}\equiv\text{CH}$  с  $\text{HCl}$ , которые с соответствующими аминами дают  $\text{R''NHC(R)}_2\text{(R')CH}\equiv\text{CHCl}$  с выходом 10—35%. Дегидрогалогенирование  $\text{R''NHC(R)}_2\text{(R')CH}\equiv\text{CHCl}$  приводит к  $\text{R''NHC(R)}_2\text{(R')C}\equiv\text{CH}$ . Выход 50—70%.

#### 4. Присоединение аммиака к олефинам

Значительное развитие нефтехимической промышленности в последнее десятилетие привело к тому, что олефины стали массовым сырьевым источником в промышленности основного органического синтеза. Это, очевидно, явилось основной причиной того, что в поисках путей разумного использования олефинов были исследованы пути присоединения аммиака к олефинам с целью получения аминов.

Тетер<sup>85</sup> предлагает в качестве катализатора никель или кобальт на носителе для аминирования непредельных соединений или превращения их в нитрилы. С этим катализатором при  $343\text{—}427^\circ$  и повышенном давлении проходит реакция пропилена с аммиаком. Автор<sup>86</sup> патентует также рецепт приготовления кобальтового катализатора с добавкой силиката магния для аминирования непредельных соединений. Добавление в качестве промотора 1% окиси марганца к кобальтовым катализаторам подавляет побочные реакции и устраняет выделение углерода. Далее автор<sup>87</sup> предложил способ приготовления нового катализатора для пре-

вращения олефинов в амины. С этой целью готовят восстановленные никелевый или кобальтовый катализатор на бентонитовой глине, с содержанием металла 40—50%. Тепер<sup>88</sup> исследовал также каталитическое аминирование и цианирование<sup>89</sup> олефинов в присутствии кобальтового катализатора.

В английском патенте<sup>90</sup> описано применение натрия в качестве катализатора для синтеза аминов из олефинов и аммиака. Например, изобутилен с жидким аммиаком при нагревании до 250—265° в течение одного часа под давлением 650—700 атм в присутствии металлического натрия дает третичный бутиламин.

Тиндалл<sup>91</sup> предлагает способ получения аминов восстановлением нитроолефинов типа  $R-CH=C(NO_2)-R'$ , где R-алкил или арил, а  $R'$ =алкил. Реакцию проводят в присутствии скелетного Ni-катализатора под давлением в среде инертного органического растворителя и в присутствии органической кислоты с константой диссоциации от  $1,86 \cdot 10^{-5}$  до  $1,1 \cdot 10^{-3}$ .

Терстон<sup>92</sup> получал амины из олефинов, содержащих двойную связь внутри или в конце цепи, и алкильную группу при втором атоме углерода. Олефины сначала вводят в реакцию с хлористым или бромистым цианом в присутствии кислотного катализатора в жидкой фазе. Затем реакционную смесь подвергают гидролизу и выделяют полученный амин.

Граф<sup>93</sup> синтезировал амины алифатического ряда, конденсируя олефины с HCN в присутствии сильно кислого катализатора и гидролизуя продукт реакции. Так, конденсацией 2-этилгексана-1 с HCN в присутствии концентрированной серной кислоты и омылением продукта реакции едким натром получают 3-формиламино-3-метилгептан, при омылении концентрированной соляной кислотой образуется 3-амино-3-метилгептан. Аналогично получают октиламины, 4-аминогептан, смесь изомерных додециламинов, 2-аминодекан и др.

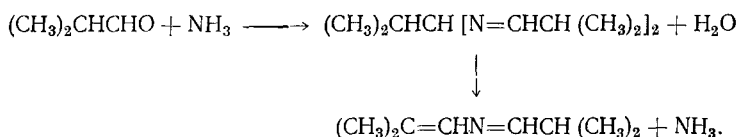
Хаук, Литл и другие<sup>94</sup> предлагают способ каталитического аминирования олефинов под влиянием щелочных металлов. Показано, что аммиак, первичные и вторичные амины превращаются в N-алкилпроизводные при реакции с этиленом, пропиленом, изобутиленом, бутеном-2, гексеном-1, бутадиеном и циклогексеном в присутствии Na, K, Li. Реакцию проводят в стальном автоклаве при 200° и 800—1000 атм. Выход аминов достигает 70%.

Эрри<sup>95</sup> рекомендует способ алкилирования первичных, вторичных и гетероциклических третичных аминов по  $\alpha$ -углеродному атому при помощи олефинов. Реакция инициируется перекисями алкилов при 90—130° или освещением при 30—50°. При использовании газообразных олефинов реакцию осуществляют под давлением.

Интересными соединениями по своим химическим возможностям являются алкениламины. Однако известно всего лишь несколько работ, относящихся к этому типу органических веществ.

Энгельгардт<sup>96</sup> разработал способ получения алленовых и ацетиленовых аминов из винилацетилена при взаимодействии 25%-ных водных растворов метиламина, диэтиламина, морфолина или *n*-бутиламина с винилацетиленом при повышенном давлении и температуре ~100°.

Хашек и другие<sup>97</sup> синтезировали алленовые амины по схеме:



Нильсон и другие<sup>98</sup> предложили способ получения некоторых вторичных ацетиленовых аминов взаимодействием  $\alpha$ -хлорацетиленов с алифатическими аминами в присутствии медной бронзы при температуре не выше 40°. Выход ацетиленовых аминов составляет 10—21% в зависимости от природы углеводородного радикала первичного амина.

### 5. Синтезы аминов и диаминов гидрированием нитрилов

а. *Синтез аминов.* Синтез аминов из нитрилов осуществляется в условиях, близких к условиям аминирования спиртов и галоидалканов. Однако эти условия не идентичны. Как правило, гидрирование нитрилов проводят в присутствии катализаторов на основе элементов VIII группы при повышенных давлениях 10—60 атм и температурах 150—300°. Так как при восстановлении нитрилов, особенно динитрилов, может образоваться сложная смесь продуктов, то важно выбрать такие условия проведения процесса, при которых реакция проходила бы преимущественно в желаемом направлении. Рациональным подбором катализатора, температуры и давления, а в ряде случаев введением в реакционную зону аммиака, можно найти необходимые условия синтеза аминов из нитрилов. Так, например, синтез гексаметилендиамина из динитрила адипиновой кислоты во многих странах осуществлен в широких промышленных масштабах.

Пратт и Норрис<sup>99</sup> получили низшие вторичные и третичные амины при действии водорода на смесь нитрила с альдегидом, кетоном или спиртом при 200—300° в присутствии чистых Cu, Fe, Co или Ni, или с добавкой окисей Th, Si, Al, Cr или Ce. В качестве носителей могут быть использованы пемза, силикагель или боксит. Молярное соотношение нитрила с другим компонентом зависит от желания получить первичные или вторичные амины. Из ацетонитрила и ацетальдегида с избытком водорода над Ni-катализатором при 200—230° получено 98% аминов, из них 12% моноэтиламина, 24% диэтиламина и 62% триэтиламина.

В патенте Мелла<sup>100</sup> предлагается способ получения первичных, вторичных и третичных аминов цианированием спиртов аммиаком при 200° в присутствии Ni на кизельгуре. Вслед затем реакционная смесь пропускается над гидрирующим медным или никелевым катализатором при 100—180°. Получается смесь первичных, вторичных и третичных аминов, выход которых близок к 100%.

В патенте Хофмана<sup>101</sup> рекомендуется получать первичные амины из нитрилов действием жидкого аммиака и водорода при повышенном давлении в присутствии Ni на кизельгуре или Ni-Ренея.

В патенте<sup>102</sup> приведен способ получения первичных аминов из нитрилов алифатических кислот с десятью и более атомами углерода. Эти нитрилы под действием водорода и аммиака при 210° и повышенном давлении в присутствии Ni-Ренея, превращаются в соответствующие первичные амины.

В патенте<sup>103</sup> описан способ получения высокомолекулярных первичных аминов из нитрилов высших жирных кислот (стеариновой и др.). Гидрирование проводят под давлением до 20 атм в присутствии никеля с добавлением небольшого количества водного раствора гидрата окиси бария, едких щелочей или четвертичного аммониевого основания. В таких условиях из нитрила стеариновой кислоты получают 93,5% первичного октадециламина.

В патенте<sup>104</sup> описан способ получения первичных алифатических аминов с шестью и более атомами углерода. Нитрилы жирных кислот кокосового и хлопкового масел гидрируются при 130—140° и 15 атм в присутствии аммиака и скелетного Ni-катализатора. В реакционную смесь

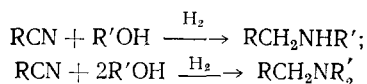
вносят водный раствор аммиака или едкого натра в количестве, достаточном для поддержания щелочной среды на протяжении всего процесса гидрирования. Выход первичных аминов 77,4%.

Сакаиба, Такасима и другие<sup>105</sup> проводили каталитическое восстановление нитрилов высших жирных кислот в присутствии оснований. Лауронитрил или стеаронитрил гидрировались на скелетном Ni-катализаторе в присутствии жидкого аммиака, едкого натра, метиламина или фурфуроламина. Продукты реакции разделялись на первичные и вторичные амины. При восстановлении нитрилов без добавления оснований наряду с первичными аминами получалось 19% вторичных аминов. Присутствие любого из указанных оснований подавляло образование вторичных аминов.

Ренфру и Уорнер<sup>106</sup> разработали способ получения алифатических аминов из нитрилов, содержащих от 8 до 22 атомов углерода, которые гидрировались при 110—170° и 10,5 атм. В реакционную смесь вносили 0,5—10% алифатического спирта от количества нитрила, Ni-катализатор гидрирования и вводили аммиак.

Комори Сабуро, Харада Юкио и другие<sup>107</sup> синтезировали насыщенные и ненасыщенные алифатические амины, содержащие от 8 до 22 атомов углерода, восстановлением нитрилов, полученных из природных жиров. Восстановление их рекомендуется проводить в присутствии Ni на силикагеле и жидкого аммиака при 90—150° и давлении водорода 10—200 атм. Присутствие аммиака подавляет образование вторичных аминов и увеличивает выход первичных аминов. В этих условиях выход первичного амина составляет 73,5%, а вторичного — 26,5%.

Суганума Токумаса и другие<sup>108</sup> получали смеси вторичных и третичных алифатических аминов из алифатических нитрилов, содержащих в молекуле от C<sub>8</sub> до C<sub>18</sub>, которые восстанавливались при высоком давлении и 150—300° в присутствии предельных спиртов C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub> и Ni-катализатора. При этом, в зависимости от количества спирта, образуются смеси вторичных и третичных аминов по схеме:



Этим способом можно получать главным образом третичные амины с примесью 20—30% вторичных аминов.

Соммерс и Аланд<sup>109</sup> синтезировали алифатические амины восстановлением оснований Шиффа в присутствии LiAlH<sub>4</sub> вместо катализаторов гидрирования.

Козлов и Панова<sup>110</sup> осуществили аминирование сложных эфиров карбоновых кислот в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 370°. Реакция проходит через промежуточное образование соответствующих нитрилов.

Фрайфильдер<sup>111</sup> осуществил синтез первичных аминов типа R(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> каталитическим восстановлением соответствующих нитрилов на скелетном родиево-алюминиевом [5% Rh(Al)] катализаторе, который берут в количестве 10—20% от веса нитрила. Реакцию проводят при 20° и 2—3 атм. Отмечается высокая селективность катализатора. Во избежание образования вторичных аминов восстановление проводят в присутствии аммиака.

Якушкин<sup>112</sup> проводил гидрирование фракции нитрилов с числом углеродных атомов C<sub>8</sub>—C<sub>13</sub> в соответствующие первичные амины в присутствии Ni-ренея. Реакция проходила при 120—200° и давлении водорода 20—60 атм. Отмечено, что при повышении температуры выход первичных аминов уменьшается. Гидрирование *n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>CN показало, что добавле-

ние аммиака и абсолютного спирта способствует увеличению выхода гексиламина.

В патенте Дениса<sup>113</sup> описан синтез первичных аминов каталитическим гидрированием алифатических нитрилов, содержащих от 6 до 22 углеродных атомов, при 200°. Предложены селективные катализаторы гидрирования:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  с добавлением  $\text{CuO}$ ; в качестве носителей используют  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликат. Выход аминов колеблется в пределах 60—71,2%.

Гулд и другие<sup>114</sup> изучали гидрирование нитрилов в присутствии катализаторов Ренея ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Ni}-\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ) в уксусном ангидриде с добавками основного характера. Реакция проходит с высоким выходом первичных аминов. Активность катализатора с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONa}$  падает после трех циклов, с  $\text{NaOH}$  активность сохраняется дольше и скорость восстановления выше, но реакция сильно экзотермична. Выход аминов достигает 100%.

б. *Синтез диаминов.* В этом разделе, кроме синтеза диаминов из нитрилов, приведены и другие методы.

В патенте<sup>103</sup> указан способ получения диаминов из динитрилов высших жирных кислот гидрированием под давлением до 20 атм в присутствии  $\text{Ni}$ -катализатора с добавлением небольшого количества водного раствора гидрата окиси бария, едких щелочей или четвертичного аммониевого основания.

Уэтстон и Баллард<sup>115</sup> предложили способ получения диаминов из алифатических диальдегидов, содержащих в молекуле 6—12 атомов углерода, аммиака, водорода и первичных или вторичных аминов, взятых в избытке против стехиометрического количества. Реакцию проводят в присутствии катализатора гидрирования. В указанных условиях авторы получили диамины при конденсации  $\alpha$ -оксиадипинового альдегида при 30—50° и 15—350 атм.

Шрайер<sup>116</sup> проводил синтез 3-метилгептаметилендиамина из 5-метил-5-гексеннитрила. Сначала нитрил обрабатывают смесью  $\text{CO} + \text{H}_2$  при 75—200° и давлении не менее 50 атм в присутствии мелкодисперсного кобальта или его нафтената, окиси или карбонила. Полученный 6-циан-3-метилгексеналь в тех же условиях при 75—250° обрабатывают смесью водорода и аммиака и получают диамин.

Фостер и Шредер<sup>117</sup> синтезировали диамины при взаимодействии продукта озонирования смеси циклогексена и низшего алифатического спирта с аминами типа  $\text{NHRR}'$ , где  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — углеводородные радикалы с числом атомов углерода от 1 до 7. Продукт реакции затем гидрируют в присутствии кобальта или никеля. Для получения диаминов (гексаметилендиамин и др.) на один моль циклогексена берут не менее двух молей вторичного амина или аммиака.

Меллер и Шретер<sup>118</sup> получали тетраметилендиамин каталитическим гидрированием динитрила янтарной кислоты в автоклаве.

Регби<sup>119</sup> синтезировал гексаметилендиамин взаимодействием адипальдегида в растворе с втор.-амином  $\text{R}'\text{RNH}$  и водородом при 25—150° в присутствии катализатора гидрирования.  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  = алкил или циклоалкил, содержащие от 1 до 12 атомов углерода.

Ларрамона<sup>120</sup> изучал образование диаминов типа  $\text{R}_2''\text{NCH}_2\text{NR}_2$  при расщеплении  $\alpha$ -винилкетон $\text{ов}$   $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COR}'$  действием вторичных аминов. Реакция проходит через промежуточное образование  $\beta$ -аминокетона  $\text{R}_2''\text{NCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COR}'$ .

Свердлов<sup>121</sup> получал диамины каталитическим гидрированием динитрилов в присутствии безводного аммиака и  $\text{Ni}$ -Ренея в автоклаве из нержавеющей стали.

Шрайер<sup>122</sup> разработал способ получения двупервичных алифатических диаминов. Исходными веществами служили гликоли или аминокгликоли, содержащие 6—11 атомов углерода, которые вступали в реакцию с аммиаком при 150—250° и 400—700 *атм* в присутствии рутениевого катализатора.

Адам<sup>123</sup> проводил гидрирование тетраметиленидинитрила в присутствии жидкого аммиака и катализатора, содержащего 20% Со и 0,3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , нанесенных на кремневую кислоту при 85° и давлении водорода 300 *атм*. Выход гексаметилендиамина составляет 90,9%.

В патенте<sup>124</sup> приводится получение этилендиамина из моноэтанол-амина или окиси этилена с безводным аммиаком при 180—210° в присутствии катализатора гидрирования при 145—150 *атм*. Выход этилендиамина достигает 80%.

В другом патенте<sup>125</sup> предложен синтез этилендиамина из окиси этилена или моноэтанол-амина в присутствии специфического катализатора — мелкоизмельченного  $\text{Ni-MgO}$ . Применение такого катализатора в количестве 1—10% от окиси этилена или моноэтанол-амина допускает снижение температуры реакции до 150—180°, при этом сокращается образование побочных продуктов и увеличивается выход этилендиамина.

Виман<sup>12</sup> патентует способ получения 2,7-диаминооктана из октандиона-2,7. Реакцию проводят в атмосфере водорода в присутствии скелетного Ni и 30%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При этом образуется смесь стереоизомеров 2,7-диаминооктана.

Джефферсон и другие<sup>126</sup> разработали подробную рецептуру приготовления промотированных катализаторов для синтеза гексаметилендиамина на основе окиси кобальта. Катализатор был частично восстановлен; в качестве промоторов применяли  $\text{SiO}_2$  (0,04—1%) и  $\text{TiO}_2$  (0,08—0,18%).

Индест и Мейер<sup>127</sup> получили гексаметилендиамин высокой чистоты и с высоким выходом (96—99%) непрерывным каталитическим гидрированием динитрила адипиновой кислоты. Катализатором служил гранулированный сплав  $\text{Ni-Al}$  (40—60% Ni). Активность катализатора сохранялась в течение 30—60 дней, после чего его полностью регенерировали 7—10 раз. Гидрирование динитрила проводили в присутствии растворителя (жидкий аммиак, метиловый спирт и др.) при 20—80% и давлении водорода 100—500 *атм*. Выход гексаметилендиамина 98,7%.

Полковников, Фрейдлин и Баландин<sup>128</sup> предложили способ получения гексаметилендиамина из адиподинитрила гидрированием в присутствии бориды кобальта при 100° и 130 *атм*. Выход гексаметилендиамина 92,6%.

Накайима Казуи<sup>129</sup> исследовал реакцию конденсации N,N-диэтиламиноэтанола с различными имидами. При гидролизе продукта конденсации нагреванием до 360° образуется N,N-диэтилэтилендиамин. Выход 85%.

Мива Итиро, Уэно Кисабуро и другие<sup>130</sup> получили диамины высокой степени чистоты гидрированием нитрилов в присутствии кобальтовых или никелевых солей муравьиной кислоты при 230° и повышенном давлении. Выход гексаметилендиамина 88,5%.

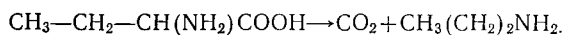
## 6. Другие способы получения аминов

Башкиров, Каган и другие<sup>131</sup> разработали новый способ получения алифатических аминов. По этому способу смесь окиси углерода и водорода в соотношении 1 : 2 с аммиаком пропускают над промотированным железным катализатором. Выход аминов составляет 25%, из них пер-

вичных — 82—96%. Авторы усовершенствовали метод синтеза аминов из окиси углерода, водорода и аммиака<sup>132</sup>. В результате взаимодействия этих газов в присутствии плавленного железного катализатора образуются алифатические амины, преимущественно первичные с различным числом углеродных атомов в цепи (от C<sub>1</sub> до C<sub>20</sub> и выше). Из 1 м<sup>3</sup> этих газов получается 120 г вещества с содержанием 54% алкиламинов, из них 33% жидких аминов и 21% газообразных. Идентифицированы содержащиеся в жидких продуктах синтеза *n*-бутиламин, *n*-амиламин, *n*-гексиламин, *n*-гептиламин и *n*-октиламин.

Айген и Вольфганг<sup>133</sup> предложили способ получения первичных, вторичных и третичных аминов метилированием аммиака, первичных и вторичных аминов диазометаном. Реакцию проводят в присутствии галогид-, галоидалкил- и алкоксипроизводных бора при —80° до 0° в инертном органическом растворителе. Выход аминов достигает 82%.

Дозе<sup>134</sup> разработал метод получения алифатических аминов декарбоксилированием  $\alpha$ -аминокислот в присутствии ароматических альдегидов, нитробензола, ксилола, трихлорбензола и др. Наличие растворителей в реакционной среде подавляет образование подобных продуктов. Реакция проходит по схеме:



Башкиров, Каган и Крюков<sup>135</sup> исследовали процесс синтеза аминов из окиси углерода, водорода и аммиака на промотированных железных катализаторах. Лучшие результаты были получены при пропускании смеси состава: CO 12%, H<sub>2</sub> 68%, NH<sub>3</sub> 20% при объемной скорости до 100 час<sup>−1</sup> и температуре до 200°. Выход аминов достигал 50%.

Джонстон<sup>136</sup> синтезировал амины из амидов восстановлением их борогидридом натрия.

**Синтез алициклических аминов.** По синтезу алициклических аминов литературных данных значительно меньше, чем по получению алифатических аминов. В принципе методы синтеза аминов этих двух классов соединений аналогичны и различаются лишь условиями проведения реакции. В связи с ограниченностью материала было нецелесообразно группировать его по отдельным разделам, как это сделано для алифатических аминов, и мы ограничились изложением его в хронологическом порядке.

Муссерон<sup>137</sup> получил из 3-метилциклогексанона в присутствии хлорной платины 3-метилциклогексиламин с выходом 60%, состоящий на 75% из *транс*-формы. 2-Метилциклогексанон дал только 35% 2-метилциклогексиламина. Добавление небольшого количества платинохлористоводородной кислоты к катализатору Харлея<sup>138</sup> при аминировании 3-метилциклогексанона снижает выход *транс*-формы.

Адкинс и Биллика<sup>139</sup> применяли никелевый катализатор и водород под давлением 15—45 атм при 25—30° для превращения оксима циклогексана в циклогексиламин. Выход циклогексиламина 90%.

Попов и Шуйкин<sup>140</sup> исследовали каталитическое аминирование циклогексанола в присутствии гидро- и дегидрогенизирующих катализаторов. Из них наиболее активным оказался платинированный силикагель. В присутствии этого катализатора при 320° выход циклогексиламина достигал 51,3%, считая на вошедший в реакцию циклогексанол.

Попов и Шуйкин<sup>59</sup> проводили аминирование циклогексанона в газовой фазе при действии водорода и аммиака над платинированным силикагелем. Было найдено, что циклогексанон при 200° дает до 89,6% первичного амина.

Козлов и Ахметина<sup>141</sup> исследовали реакцию каталитического аминирования циклогексанола на окиси алюминия в проточной системе при 150—380° и давлении аммиака 1—20 атм. При давлении 5—10 атм реакция аминирования становится преобладающей, а реакция дегидратации циклогексанола фактически прекращается. Установлена оптимальная температура 260—300°, ниже которой реакция аминирования протекает крайне медленно, а при более высокой температуре циклогексиламин распадается на аммиак и циклогексен. Выход циклогексиламина достигает 70—74% на взятый и 90—95% на прореагировавший циклогексанол.

Кэрнс и Гилберт<sup>142</sup> предложили способ получения полициклических третичных аминов. Исходными веществами служат циклоалканы, содержащие 5—7 атомов углерода и имеющие, по крайней мере, одну метиленовую группу в  $\alpha$ -положении к СО-группе.

Попов и Шуйкин<sup>143</sup> синтезировали циклопентиламин пропусканием смеси циклопентанона с избытком аммиака и водорода над никелем на окиси алюминия или на пемзе. Оптимальная температура 150°; при более высокой температуре возрастает смолообразование и уменьшается выход аминов. Лучший выход аминов над никелем на окиси алюминия составлял 66,6%, из них циклопентамина 55,6% и дициклопентиламина 11%.

Наумов, Гельдельберг и Лаптева<sup>144</sup> исследовали реакцию получения циклогексиламина гидрированием анилина на разных катализаторах в газовой фазе при атмосферном давлении. Изучались две реакции  $C_6H_5NH_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{11}NH_2$  (I) и  $2C_6H_{11}NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + (C_6H_{11})_2NH$  (II). Катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует второй реакции. Смешанный катализатор CoO/CaO при 190—200° активен только в реакции образования циклогексиламина. Легкость протекания и обратимость реакции (II) на Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе делает возможным практически полное превращение анилина в циклогексиламин и дициклогексиламин.

Неске и Коллинг<sup>145</sup> патентуют метод получения циклоалифатических аминов. Исходным продуктом могут служить насыщенные циклоалифатические моно- и диальдегиды, оксиальдегиды и продукты оксосинтеза, содержащие циклоалифатические альдегиды. Гидрирование проводят в присутствии никеля из окиси магния с кизельгуром при 120° и 90 атм. Выход трициклодеканметиламина из трициклодеканметилаля 83%.

Кост<sup>146</sup> исследовал возможность применения в синтезе аминов скелетных Ni и Co-катализаторов. Установлено, что кобальтовый катализатор менее эффективен, но удобен в работе, так как позволяет определить конец гидроаминирования по изменению окраски реакционной массы. Изучена методика получения моно- и дициклогексиламина из циклогексанона по реакции Лейкарта и установлено, что дициклогексиламин иногда загрязнен формилциклогексиламином, образующимся за счет гидролиза.

Наумов, Лаптева и Шумилина<sup>147</sup> предложили синтез циклогексиламина гидрированием анилина при 120—170° в контакте с Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или смеси окисей, гидроокисей или карбонатов магния или стронция. Максимальный выход циклогексиламина 96—98% с примесью до 2% дициклогексиламина.

Иванова<sup>148</sup> получила циклогексиламин гидрированием нитроциклогексана на скелетном Ni-катализаторе. Выход циклогексиламина 97%.

Иллик и Робинзон<sup>149</sup> предложили получать циклогексиламин гидрированием анилина в присутствии рубидиевого катализатора. Выход циклогексиламина 81,6%.



Циенти<sup>150</sup> получил замещенные амины (1-циклопентил-2-аминопропан, 1-циклогексил- и 1-циклогептил-2-аминопропан) гидрированием соответствующих карбонильных производных циклопентил-циклогексил- и циклогептил ацетона и др., в присутствии Ni-катализатора (70% Ni).

Нисимура Кэйдзо<sup>151</sup> синтезировал циклогексиламин гидрированием анилина и ацетанилида в присутствии скелетного Ni — Al-катализатора. Катализатор готовили обработкой сплава, Ni—Al и металла переменной валентности раствором углекислого натрия и гидроокиси бария. Гидрирование проводили при 200° и 70 атм.

Уитон<sup>152</sup> получал циклогексиламин реакцией циклогексана с аммиаком под действием ионизирующей радиации с энергией  $\geq 15$  eV. Выход циклогексиламина 50%.

Мак-Кивер и Уошберн<sup>154</sup> предложили существенное улучшение в способе получения 1,8-диаминоментана<sup>153</sup>. В качестве исходных веществ они также использовали лимонен, терпингидрат, дипентен и др. Реакцию дипентена с HCN, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и водой проводили при 50—55° и выделяли образующейся 1,8-диаминоментан. Выход 57%, считая на дипентен.

Из приведенного большого литературного материала отчетливо видно, что при синтезе простейших аминов наибольшее внимание уделяется разработке методов, основанных на каталитическом парофазном аминировании спиртов или галоидалкилов. Эти методы наиболее перспективны как по условиям технологии производства, так и по массовости и доступности сырья. Что же касается каталитического синтеза более сложных аминов, то для его осуществления чаще используются процессы аминирования нитрилов или карбонильных соединений в жидкой фазе. В качестве катализаторов наиболее широко применяются металлы восьмой группы. В последние годы начали появляться работы по восстановительному аминированию ряда соединений с помощью гидридов алюминия и бора, плавленных железных катализаторов, промотированных окислами кислорода и амфотерного характера, например V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эмерсон, Органические реакции, ИЛ, М., 1951, сб. 5, стр. 347.
2. A. Würtz, Lieb. Ann., **71**, 326 (1849).
3. В. С. McKusick, I. C. Saug, Ам. пат. 2959617 (8.11.1960); С. А., **54**, 18511 (1960).
4. «Сяньцзяо» (Xiangjiao), 1960, № 5, 17.
5. Koduo Kadaki Zashu, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 1593 (1960).
6. D. Chamberlain, W. Schechter, Ам. пат. 2898379 (4.08.1959); С. А., **52**, 9108 (1959).
7. Н. Норф, Швейц. пат. 339197 (15.08.1959); РЖХим., **1961**, 20175.
8. Франц. пат. 1206325 (9.02.1960); С. А., **55**, 18132 (1960).
9. А. П. Сколдинов, В. Т. Климо и др., Авт. свид. СССР 127650 (12.04.1930).
10. В. Н. Свунт, Е. Тавушип и другие, Ам. пат. 2822409 (4.02.1958); С. А., **52**, 1188 (1958).
11. В. Браун и другие, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1684 (1955).
12. J. Wiemann, Франц. пат. 1199124 (11.12.1959); РЖХим., **1960**, 97577.
13. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, Л. А. Воротников, ЖОХ, **30**, 2303 (1960).
14. N. Sugimoto и другие, J. Pharm. and chem., **29**, 406 (1957).
15. А. Л. Миджоян, А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Изв. АН АрмССР. Хим. н., **14**, 157 (1961).
16. А. Я. Хорлин, Л. А. Воротников, Н. К. Кочетков, ЖОХ, **31**, 1827 (1961).
17. Kyo Fujie, J. Pharmac. Soc. Japan, **81**, 698 (1961).
18. G. E. Bonvicino и другие, J. Organ. Chem., **26**, 2383 (1961).
19. C. W. Ryan, E. Nelson и другие, J. Med. and Pharmac. Chem., **5**, 780 (1962).
20. L. Björn, Acta chem. scand., **16**, 1397 (1962).
21. Франц. пат. 1125212 (26.10.1956); РЖХим., **1958**, 44205.
22. A. J. Saukaitis, G. S. Gardner, Ам. пат. 2758970, 1408 (1956). РЖХим., **1958**, 47702.

23. W. D. Jones, Ам. пат. 2 749 355 (5.06.1956); С. А., 50, 2851 (1956).
24. S. Bauer, S. Orszagh, Чехосл. пат. 92118 (15.10.1959); РЖХим., 1961, 6Л170.
25. A. Montagna, E. Lashley, Ам. пат. 2 866 818 (30.12.1958); С. А., 53, 6481 (1958).
26. M. Knell, H. Kroll, Ам. пат. 2 906 762 (29.09.1959); РЖХим., 1961, 7Л186.
27. R. Oda и другие, J. Chem. Soc. Japan, 63, 1593 (1960).
28. Brzozowski, W. Zacharewicz, Roczn. chem., 35, 1163 (1961).
29. R. Doss, H. Bost, Ам. пат. 2 881 217 (7.04.1959); С. А., 53, 19886 (1959).
30. K. D. Pantak и другие, J. Scient. and Ind. Rts., 20, 142 (1961).
31. C. Sleis, J. Chem. Current., 56, 412 (1957).
32. L. Baum, Über d. katalyt. Alkylierung v. Ammoniak, Цюрих, 1945.
33. R. H. Goschorn, Ам. пат. 2 389 500 (20.11.1945); С. А., 40, 898 (1946).
34. R. H. Goschorn, Ам. пат. 2 394 515 (5.2.1946); С. А., 40, 2455 (1946).
35. R. H. Goschorn, Ам. пат. 2 394 516 (5.2.1946); С. А., 40, 2455 (1946).
36. E. Schmidt, Ам. пат. 2 465 99 (14.12.1948); С. А., 43, 3440 (1949).
37. A. Taylor, P. Reynolds, Ам. пат. 2 636 902 (28.04.1953); РЖХим., 1954, 26175.
38. F. Douvis, P. Reynolds и другие, Пат. ФРГ 881 657 (2.07.1953); С., 125, 4038 (1954).
39. G. Fowler, Канад. пат. 495013 (4.09.1953); РЖХим., 1955, 44230.
40. Швейц. пат. 292 409 (2.11.1953); С., 125, 6588 (1954).
41. Франц. пат. 1 080 359 (8.12.1954), Chim. et Ind., 74, 984 (1955).
42. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 308.
43. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, ЖОХ, 25, 183 (1955).
44. В. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, ЖОХ, 26, 2218 (1956).
45. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, ЖОХ, 26, 2602 (1956).
46. Франц. пат. 1 113 411 (29.03.1956); РЖХим., 1957, 55493.
47. R. Rice, E. Kohn, D. Lester, J. Organ. Chem., 23, 1352 (1958).
48. H. Noeske, H. Kolling, Пат. ФРГ 949565 (20.09.1956); РЖХим., 1958, 44231.
49. K. Patnak, B. Rao, J. Scient. and Ind. Res., 20, 142 (1961).
50. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Г. А. Клитгер, Авт. свид. СССР 133 889 (10.12.1960).
51. Ф. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 710.
52. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, Л. А. Воротникова, ЖОХ, 30, 2303 (1960).
53. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клитгер и другие, Нефтехимия, 1, 403 (1961).
54. Н. С. Козлов, Межвуз. совещания, 1962, вып. 1, ч. 2, МГУ, стр. 307.
55. А. М. Григоровский, Р. С. Марголина, ЖПХ 18, 644 (1945).
56. J. Olin, J. Mckenna, Ам. пат. 2 367 366 (16.11.1945); С. А., 39, 3007 (1945).
57. H. Bami, B. Eier, P. Gucha, Current Sci. (India), 16, 253 (1947).
58. E. R. Alexander, A. L. Misegades, J. Am. Chem. Soc., 70, 1313 (1948).
59. М. А. Попов и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 140.
60. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, О. Л. Барановская, Там же, 1953, 91.
61. W. Hentrich, W. J. Kaiser, С., 125, 2710 (1954).
62. D. C. Iffland, Teh-Fu-Ven, J. Am. Chem. Soc., 76, 4180 (1954).
63. J. W. Teter, Канадск. пат. 505 681 (7.09.1954); РЖХим., 1956, 56 773.
64. A. Skita, W. Stühmer и другие, Пат. ФРГ 901 890 (18.01.1954); С., 125, 5626 (1954).
65. W. Reppe, M. Heintzler, N. Kutepow, Пат. ФРГ 926 847 (25.04.1955); РЖХим., 1956, 52 080.
66. E. Treszczanowicz, I. Jaworski, W. Kazmierowicz, Przem. Chem., 11, 36 (1955).
67. Англ. пат. 728 702 (27.04.1955); С. А., 49, 6499 (1955).
68. H. Schade и другие, Пат. ФРГ 12 870 (7.03.1957); С. А., 52, 11 392 (1958).
69. H. Schade, W. Sperling, Пат. ФРГ 14 768 (17.05.1958). С. А., 52, 17 628 (1958).
70. J. Tindall, Ам. пат. 2 828 343 (25.03.1958); РЖХим., 1960, 10 287.
71. K. Rauch, Пат. ФРГ 1 049 853 (30.07.1959); РЖХим., 1960, 74 363.
72. E. Treszczanowicz, I. Jaworski, W. Kazmierowicz, Польск. пат. 42 199 (19.09.1959); С. А., 53, 2071 (1959).
73. E. Treszczanowicz, I. Jaworski, J. Abramowicz, Польск. пат. 41732 (4.02.1959); РЖХим., 1961, 6Л75.
74. L. Günter, M. Jutta, J. prakt. Chem., 12, 285 (1961).
75. F. Morris, W. Smart и другие, J. Organ. Chem., 27, 2209 (1962).
76. Сайто Акудзи, Японск. пат. 217 (23.01.1962); РЖХим., 1963, 21Л37.
77. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 495.

78. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Там же, **1952**, 646.
79. M. Brown, H. Lester, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1684 (1955).
80. C. Schulte, M. Gus, Arch. Pharmazie, **290/62**, 118 (1957).
81. T. Tkaczynski, A. Kotelko, Acta polon. pharmac., **15**, 7 (1958).
82. T. Tkaczynski, Acta polon. pharm., **17**, 367 (1960).
83. G. F. Hennion, R. S. Hanzel, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4908 (1960).
84. E. Nelson, D. Cassady и другие, J. Organ. Chem., **27**, 2746 (1962).
85. J. W. Teter, Ам. пат. 2397705 (2.4.1946); С. А., **40**, 3462 (1946).
86. J. W. Teter, Ам. пат. 2406929 (3.9.1946); С. А., **40**, 7540 (1946).
87. J. W. Teter, Ам. пат. 2398899 (23.4.1946); С. А., **40**, 4186 (1946).
88. J. W. Teter, Ам. пат. 2392107 (1.1.1946); С. А., **40**, 1294 (1946).
89. J. W. Teter, Ам. пат. 2429855 (28.10.1947); С. А., **42**, 1034 (1948).
90. Англ. пат. 617347 (2.4.1949); С. А., **43**, 5791 (1949).
91. J. Tindall, Ам. пат. 2647930 (4.08.1953); РЖХим., **1955**, 1143.
92. Ам. пат. 2689868 (21.09.1954); РЖХим., **1956**, 1775.
93. R. Graf, Пат. ФРГ 870856 (16.03.1953); С., **125**, 6341 (1954).
94. B. W. Howk, E. L. Little и другие, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1899 (1954).
95. W. Urry, Ам. пат. 2772271 (27.11.1956); РЖХим., **1960**, 6079.
96. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1107 (1956).
97. R. Hasek и другие, J. Org. Chem., **26**, 1822 (1961).
98. R. E. Nelson и другие, Там же, **26**, 3772 (1961).
99. R. C. Pratt, G. O. Norria, Ам. пат. 2349461 (23.5.1944); С. А., **39**, 3007 (1945).
100. U. Mell, Англ. пат. 586470 (20.3.1947); С. А., **41**, 6894 (1947).
101. F. Hoffman, Англ. пат. 244337 (16.6.1947); С. А., **43**, 6652 (1949).
102. Англ. пат. 612712 (17.11.1948); С. А., **43**, 4286 (1949).
103. Франц. пат. 866545 (18.8.1941); С. А., **43**, 5033 (1949).
104. Датск. пат. 75331 (12.01.1953); РЖХим., **1953**, 7543.
105. Sakakibara, Takasima и другие, J. Chem. Soc. Japan, **56**, 497 (1953).
106. M. Renfrew, D. Warner, Ам. пат. 2690456 (28.09.1956); РЖХим., **1955**, 44229.
107. Komori Saburo и другие, Японск. пат. 6464 (13.09.1955); РЖХим., **1958**, 61888.
108. Suganuma Tokumasa и другие, Японск. пат. 8861 (17.10.1956); РЖХим., **1959**, 87493.
109. A. Sommers, H. Aaland, J. Org. Chem., **21**, 484 (1956).
110. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, ЖОХ, **27**, 3208 (1957).
111. M. Freifelder, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2386 (1960).
112. М. И. Якушкин, Химия и технол. топлив и масел, Госоптехиздат, 1960, № 8.
113. S. Denis, Англ. пат. 855027 (30.11.1960); РЖХим., **1961**, 23177.
114. F. Gould и другие, J. Org. Chem., **25**, 1658 (1960).
115. R. Whetstone, S. Ballard, Ам. пат. 2636051 (21.04.1953); РЖХим., **1953**, 7544.
116. R. Schryer, Ам. пат. 2640082 (26.05.1953); С. А., **48**, 3996 (1953).
117. R. Roster, H. Schroeder, Канадск. пат. 506779 (26.10.1954); РЖХим., **1956**, 13955.
118. F. Möller, R. Schröter, Пат. ФРГ 902616 (25.01.1954); С., **125**, 5397 (1954).
119. G. Regby, Ам. пат. 2 657 239 (27.10.1953); РЖХим., **1955**, 15 046.
120. G. Lagrasson, С. г., **238**, 488 (1954).
121. J. Swerdloff, Ам. пат. 2 762 835 (11.09.1956); РЖХим., **1958**, 58 328.
122. R. Schreyer, Ам. пат. 2 754 330 (10.07.1956); РЖХим., **1958**, 40 588.
123. K. Adam, Пат. ФРГ 957 035 (31.01.1957); РЖХим., **1958**, 61 889.
124. Франц. пат. 1 179 771 (28.05.1959); РЖХим., **1961**, 7183.
125. Франц. пат. 73716 (5.09.1960); РЖХим., **1961**, 22157.
126. E. Jefferson и другие, Ам. пат. 2 776 315 (1.01.1957); С. А., **51**, 3876 (1957).
127. H. Indest, G. Meyer, Пат. ФРГ 1 027 202 (10.12.1959); РЖХим., **1961**, 17193.
128. Б. Д. Полковников, Л. Х. Фрейдлин и А. А. Баландин, Авт. свид. СССР 125 571 (15.01.1960); Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1488.
129. Nakajima, Kazuo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 323 (1960).
130. Miya Itigo, Ueno Kisaburo и другие, Японск. пат. 78 (16.01.1962); РЖХим., **1963**, 1Н55.
131. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Г. А. Клигер, ДАН, **109**, 774 (1956).
132. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Г. А. Клигер, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 504.
133. M. Aygen, R. Wolfgang, Пат. ФРГ, 1 051 272 (20.08.1959); С. А., **52**, 5539 (1961).
134. K. Dose, Chem. Ber., **90**, 1251 (1957).

135. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, Труды Всес. совещ. по химии, Баку, АН Азерб. ССР, 1960, стр. 277.
136. Н. Р. Johnston, Ам. пат. 3 026 355 (20.03.1962); РЖХим., 1963, 11Н46.
137. M. Mousseron, F. Winternitz, Bull. Soc. Chim. France, 12, 70 (1945).
138. V. Harley, С. г., 213, 304 (1941).
139. H. Adkins, H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc., 70, 695 (1948).
140. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 870.
141. Н. С. Козлов, Л. Ахметина, ДАН, 85, 91 (1952).
142. T. Cairns, W. Cilbert, Ам. пат. 2 692 268 (19.10.1954); С. А. 49, 11 697 (1955).
143. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, ДАН, 101, 273 (1955).
144. A. I. Naumov, E. I. Geldelberg, E. G. Lapčėvová, Chem. průmysl., 7, 579 (1957).
145. H. Noeske, H. Kolling, Пат. ФРГ 956 754 (24.01.1957); РЖХим., 1958, 44 231.
146. А. Н. Кост, Научные доклады высш. школы, химия и химич. техн. 1958, № 1, 125.
147. А. И. Наумов, З. Г. Лаптева, М. М. Шумилина, Авт. свид. СССР, 115582 (29.11.1958).
148. И. И. Иванова, Уч. зап. Бурятск. гос. пед. ин-та, 1958, вып. 15, стр. 96.
149. G. Illick, R. Robinson, Ам. пат. 2822392 (4.02.1958); РЖХим., 1961, 7Л119.
150. F. B. Zienty, Ам. пат. 28855439 (5.05.1959); РЖХим., 1961, 11Л142.
151. N. Keidzo, Японск. пат. 6112 (1.06.1960); С. А., 54, 6440 (1960).
152. V. C. Wheaton, Ам. пат. 2956938 (18.10.1960); РЖХим., 1961, 20Л74.
153. N. Bortnick, Ам. пат. 2632022 (17.03.1953); С. А., 48, 4003 (1953).
154. C. H. McKeevert, R. Washburne, Ам. пат. 2955138 (4.10.1960); РЖХим., 1961, 22Л56.

Крымский сельскохозяйственный ин-т  
Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР