

УДК 542—97

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ СПИРТОВ, АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

М. Б. Клюев, М. Л. Хидекель

Рассмотрены данные по катализитическому аминированию спиртов и карбонильных соединений. Описаны катализаторы этих процессов и обсуждены вопросы их эффективности, селективности и стабильности. Приведены возможные механизмы указанных реакций.

Библиография — 266 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	28
II. Катализитическое аминирование спиртов	28
III. Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов	38

I. ВВЕДЕНИЕ

Амины являются важнейшими продуктами основного и тонкого органического синтеза. Эти соединения чрезвычайно широко и с различными целями применяются в народном хозяйстве. Амины и их производные используют, в частности, как антиоксиданты топливных масел и как стабилизаторы каучука, в производстве водонепроницаемых тканей и эффективных медикаментов, при строительстве дорог и в производстве моющих средств, в качестве экстрагентов редких металлов (U, Th, Ru, Au, Zr, V, Ra и др.) и в производстве гербицидов. Амины находят применение в синтезе красителей и ускорителей полимеризации каучука. Из алициклических и ароматических аминов получают разнообразные пластические материалы.

Получают амины аминированием насыщенных и ненасыщенных углеводородов, спиртов, галогенсодержащих и карбонильных соединений; восстановлением разнообразных нитросоединений; по реакциям Гофмана, Курциуса и др. Синтез аминов из спиртов впервые осуществили Сабатье и Мейл¹ в 1909 г., а восстановительное аминирование альдегидов и кетонов — Миньонак² в 1919 г. С тех пор в литературе появилось большое количество работ, посвященных исследованию тех или иных аспектов названных реакций, а также ряд обзоров^{3—7}, причем наиболее полно обобщены результаты довоенных исследований (особенно в работе Эмерсона⁸).

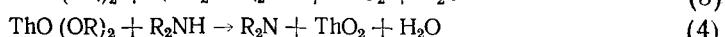
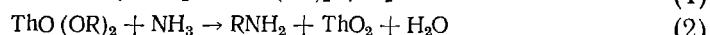
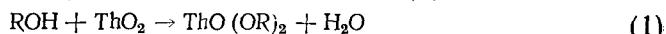
Данная работа посвящена обзору литературы по получению аминов катализитическим аминированием спиртов и карбонильных соединений. В ней сделана попытка отразить достижения и тенденции в изучении этих реакций.

II. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ СПИРТОВ

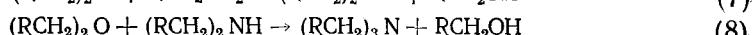
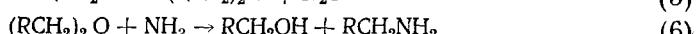
Современный промышленный способ получения первичных, вторичных и третичных аминов жирного ряда заключается в пропускании смеси паров соответствующего спирта и аммиака над нагретыми до 350—

450° С окисными катализаторами, такими, как Al_2O_3 , ThO_2 и др. В продуктах реакции обнаруживают кроме аминов непредельные и предельные углеводороды, воду, нитрилы, альдегиды или кетоны, водород, простые эфиры. Наличие этих веществ в реакционной среде разными авторами объясняется по-разному. До сих пор нет единого мнения о механизме аминирования спиртов.

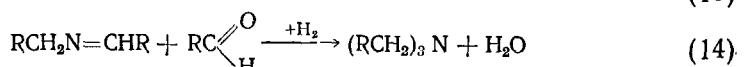
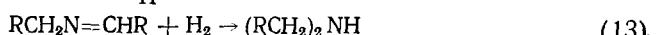
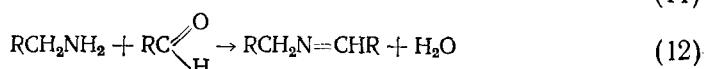
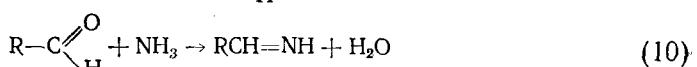
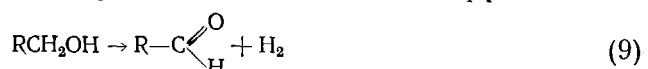
Первооткрыватели реакции полагали⁸, что спирт сначала взаимодействует с катализатором (окисью тория) и образует неустойчивый сложный эфир — алкилторат (реакция (1)), который затем очень быстро реагирует с аммиаком (реакция (2)). Получающиеся олефины авторы считали продуктами побочных реакций. Образование вторичных и третичных аминов происходит при взаимодействии алкилтората соответственно с первичными (3) и вторичными аминами (4).



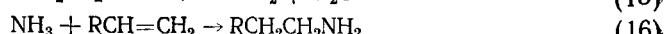
Баум считал⁹, что простые эфиры, образующиеся из спиртов по схеме (5), являются промежуточными веществами в процессе получения аминов в присутствии окиси алюминия (реакции (6) — (8)):



Швеглер и Адкинс предположили¹⁰, что сначала происходит по уравнению (9) дегидрирование спирта до альдегидов или кетонов, которые реагируют с аммиаком, давая имины (реакция (10)). Затем последние по уравнению (11) восстанавливаются водородом до первичных аминов. В свою очередь первичные амины, реагируя по (12) — (14) с новыми молекулами карбонильных соединений, дают вторичные и третичные амины через промежуточно образующиеся основания Шиффа

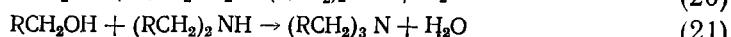
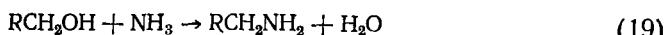


Полов¹¹ полагал, что первой стадией аминирования является реакция (15) — дегидратация спиртов с образованием олефинов, которые, взаимодействуя с аммиаком, первичными и вторичными аминами, дают соответственно первичные (16), вторичные (17) и третичные (18) амины:



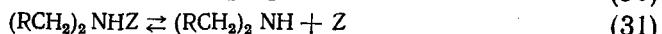
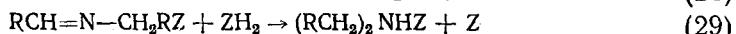
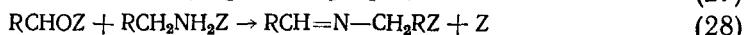
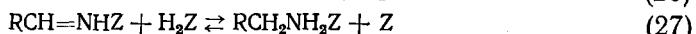
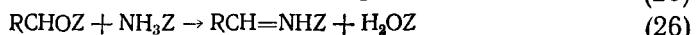
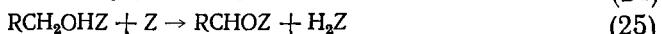


Показано ¹²⁻¹⁴, что образование аминов при аминировании спиртов происходит путем непосредственного замещения гидроксильной группы спирта на аминогруппу (реакция (19)). Аналогично получаются вторичные (20) и третичные (21) амины:



Образующиеся при аминировании спирты, непредельные углеводороды, карбонильные соединения и простые эфиры авторы рассматривали ¹³ как продукты побочных реакций дегидратации и дегидрирования (5), (9) и (15), протекающие на поверхности катализаторов при повышенных температурах.

В противоположность этому мнению Башкиров и сотр. на примере аминирования дейтеросодержащих спиртов показали ¹⁵⁻²⁰, что реакция протекает по механизму, предложенному Швеглером и Адкинсом ¹⁰. Изучая взаимодействие меченого этилового спирта с аммиаком, авторы ¹⁵⁻²⁰ обнаружили, что сначала происходит его дегидрирование; при этом лимитирующей стадией процесса является отрыв атомов водорода из α -положения в молекуле спирта. β -Водородные атомы спирта не принимают участия в лимитирующей стадии. Было найдено, что эта стадия протекает с участием двух активных центров катализатора. Образование вторичных аминов происходит вследствие присоединения первичных аминов по двойной связи альдиминов. При повышении температуры и низком парциальном давлении водорода альдимины могут дегидрироваться и давать нитрилы. Установлено, что аммиак, первичные и вторичные амины, а также образующиеся предельные углеводороды не влияют на скорость реакции. Добавки воды значительно снижают скорость аминирования. Авторы ¹⁵⁻²⁰ предложили следующий механизм реакции (Z — активный центр катализатора):



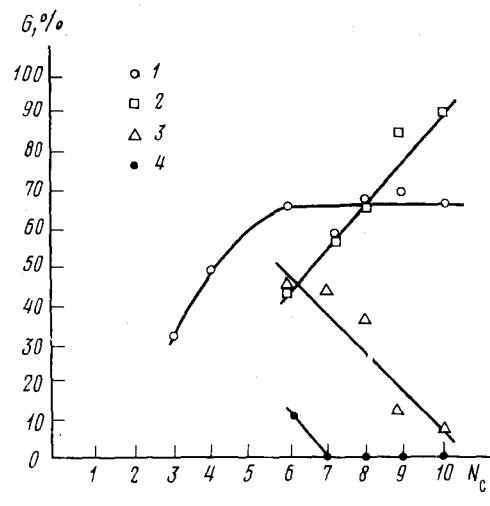
Стадия (25) медленная; все остальные стадии быстрые или равновесные. Нам представляется, что этот механизм является наиболее вероятным.

1. Получение алифатических аминов

а) Получение алифатических аминов в присутствии дегидратирующих катализаторов

Основным недостатком получения аминов из спиртов является проекция целого ряда побочных реакций, в особенности дегидратации исходных спиртов. Одним из способов подавления дегидратации является применение повышенного давления аммиака в зоне реакции. С помощью такого метода Козлов с сотр. установили^{21, 22}, что с повышением давления аммиака выход аминов увеличивается. С ростом молекулярного веса спирта выход аминов уменьшается (табл. 1, № 1—7). В случае одинакового молекулярного веса спиртов²² выход аминов при прочих равных условиях зависит от разветвленности углеродной цепи. Действительно, в случае *n*-бутанола было получено 89,9%, а из триметилкарбинала лишь 25,5% аминов в пересчете на прореагировавший спирт (табл. 1, № 1, 8). Надо отметить, что вторичные и третичные амины получаются с более низкими выходами, чем первичные. Вероятно, это происходит из-за того, что при пропускании аминов над нагретым окисным катализатором протекает реакция переаминирования, т. е. из исходного амина получаются аммиак и два новых амина^{23—24}. Как установлено в²⁵, преобладание в продуктах реакции первичного амина связано с тем, что повышение давления аммиака сильно сдвигает равновесие реакции между спиртом и аммиаком в сторону образования первичного амина. Позднее это было подтверждено при изучении термодинамики реакции²⁶.

Другим подходом к проблеме улучшения селективности аминирования спиртов явилось промотирование окиси алюминия окислами других металлов. В работе²⁷ показано, что смешанный алюмосиликатный катализатор в меньшей степени дегидрирует спирты, благодаря чему алифатические спирты нормального строения C_8 — C_{10} можно превратить в амины с выходом до 70%. Как видно из рисунка, на этом катализаторе с ростом длины углеродной цепи спирта не только повышается выход аминов в условиях, аналогичных применению активированной окиси алюминия, но и увеличивается селективность в отношении первичных аминов. Уменьшение выхода вторичных аминов и исчезновение из реакционной смеси третичных аминов, по-видимому, связано либо с уменьшением поверхности катализатора, либо со стерическими затруднениями. Однако алюмосиликатный катализатор обладал меньшей каталитической активностью, и выход аминов на нем был меньше, чем на окиси алюминия. Опираясь на проведенные исследования^{21—22, 27—29}, авторы³⁰



Зависимость выхода аминов (G) от числа атомов углерода в спирте N_c (по данным работы²⁷); $T = 350\text{--}400^\circ\text{C}$; $p_{\text{NH}_3} = 7\text{--}11,5$ атм, катализатор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$; 1 — общий выход аминов, 2 — первичные амины, 3 — вторичные амины, 4 — третичные амины

ТАБЛИЦА I

Катализитическое аминирование алифатических спиртов в присутствии дегидрирующих катализаторов

№ п.п.	Спирт	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Общий выход аминов, %	Выход аминов (в том числе, %)			Примечание	Ссылки
						первичные	вторичные	третичные		
1	<i>n</i> -Бутанол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	89,9	62,0	29,8	8,2	Выход на превращенный спирт	21,22
2	Изобутанол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	68,8	51,4	40,7	7,7	То же	21,22
3	Изопентанол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	76,4	51,2	30,6	18,2	»	21
4	Метилпропилкарбинол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	44,2	—	—	—	»	21
5	Диметилэтилкарбинол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	25,8	—	—	—	»	21
6	<i>n</i> -Октанол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	18,1	53,5	34,4	12,1	»	21
7	<i>n</i> -Нонанол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	11,9	61,0	25,5	13,5	»	21
8	Триметилкарбинол	Акт. Al ₂ O ₃	370—380	9	25,3	—	—	—	»	21
9	<i>n</i> -Бутанол	Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃	330	9	42,8	25,5	17,3	—	C ₄ H ₉ OH:NH ₃ =1:4	31
10	<i>n</i> -Бутанол	Al ₂ O ₃ + V ₂ O ₅	347	9	54,1	24,9	29,2	—	C ₄ H ₉ OH:NH ₃ =1:4	32
11	<i>n</i> -Бутанол	Al ₂ O ₃ + 5% TiO ₂	370	8,5	36,1	80,1	19,9	—	Выход на взятый спирт	13
12	Изобутанол	Al ₂ O ₃ + 5% TiO ₂	370	8,5	35,3	76,8	23,2	—	То же	13
13	Этанол	Al ₂ O ₃ + 10% Fe ₂ O ₃	370—380	7—10	45	—	—	—	C ₂ H ₅ OH:NH ₃ =1:3	37
14	<i>n</i> -Бутанол	Боксит + 3% Fe ₂ O ₃	320	—	58,5	20,6	28,8	9,1	C ₄ H ₉ OH:NH ₃ =1:1,6	39
15	<i>n</i> -Бутанол	Морденит	200	—	70	—	—	—	—	40
16	<i>n</i> -Додеканол	12% Th(SO ₄) ₂ на ки- зельгуре	360	—	95	—	—	95	(CH ₃) ₂ NH:спирт=2:1	53

М. В. Клюев, М. Л. Хидекель

предложили применять описанные катализаторы для получения аминов из отходов при производстве синтетических метанола и этанола.

В работах^{13, 31–38} изучены катализаторы на основе Al_2O_3 и SiO_2 , промотированных окислами Cr, Ni, V, Mo, Mg, Fe, Ti и др. Характерные примеры условий проведения процессов аминирования на них, а также выходы продуктов приведены в табл. 1 (№ 9–13).

Природные алюмосиликаты (бокситы, гумбрин, морденит и др.) как катализаторы аминирования исследованы в работах^{39–44}; выход аминов даже в довольно жестких условиях, как правило, невелик (табл. 1, № 14, 15). Отметим, что в присутствии N-замещенного морденита ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) наблюдалось образование лишь первичных и вторичных аминов⁴⁰. Автор работы⁴⁰ считает, что селективность реакции зависит от размеров пор в катализаторе и связанных с этим стерических затруднений для образования третичных аминов.

Предложено получать метиламины в присутствии различных смесей H_3BO_3 и H_3PO_4 на кизельгуре или пемзе^{45–46} или при применении чистой Al_2O_3 ^{47–49}. Интересно, что при использовании окиси алюминия, обработанной кислотой, при прочих равных условиях наблюдалось⁵⁰ преимущественное образование вторичных аминов. Для аминирования спиртов первичными или вторичными аминами применяли Al_2O_3 ⁵¹ или сульфат тория⁵². Особенно высокий выход N-алкилированных аминов — 95% получен на катализаторе, содержащем 12% $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ на кизельгуре⁵³ (табл. 1, № 16).

б) Получение алифатических аминов в присутствии водорода

В ряде работ для аминирования спиртов применялись последовательно катализаторы дегидратации и гидрирования⁵⁴ или дегидрирования и гидрирования⁵⁵. Так, авторы работы⁵⁴ сначала пропускали смесь паров спирта с аммиаком над железным катализатором при 300—470° С, а затем гидрировали полученный конденсат на никелевом катализаторе при 80—160° и давлении водорода 100—150 atm, получая в основном первичные амины. До 100% аминов было получено в⁵⁵ при последовательном применении Ni на кизельгуре при 200° С (катализатор дегидрирования) и Cu при 180° С или Ni при 100° С (катализаторы гидрирования).

Очень много работ посвящено аминированию спиртов на катализаторах гидрирования. Широко использовался никель Ренея; с его помощью алкилировали амины спиртами^{56, 57}, синтезировали аминоспирты⁵⁸, получали амины из бутилового⁵⁹ и изооктилового⁶⁰ спиртов. Никель Ренея оказался неселективным катализатором, к тому же для достижения высоких выходов аминов требуется большой расход катализатора. Другие никельсодержащие катализаторы^{61–67} имеют те же недостатки (табл. 2, № 1, 2). В случае применения Ni и Cr_2O_3 на кизельгуре (табл. 2, № 1) из реакционной смеси непрерывно удаляли воду, что позволило сдвинуть равновесие в сторону образования третичного амина⁶¹.

Катализаторы, содержащие кобальт^{68–70} или благородные металлы^{71–73}, оказались значительно активнее никелевых; в их присутствии было получено до 97% аминов (табл. 2, № 3—5). Высокая селективность, относительно мягкие условия применения и дешевизна позволяют считать кобальтовые катализаторы весьма перспективными катализаторами аминирования спиртов.

Башкиров и сотр.⁷⁴ предложили использовать для аминирования спиртов плавленную Fe_3O_4 , промотированную окислами кислого и амфотерного характера. Этот катализатор был использован в ряде после-

ТАБЛИЦА 2

Катализитическое аминирование алифатических спиртов в присутствии водорода

№ п.п.	Спирт	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , atm	Общий выход аминов, %	Выход аминов (в том числе, %)			Примечание	Ссылки
						первичные	вторичные	третичные		
1	Изопропанол	Ni, Cr ₂ O ₃ на кизельгуре	190	—	—	—	83,0	—	NH ₃ :H ₂ =1:1	61
2	н-Пропанол	Ni на Al ₂ O ₃ , обработан. Ba(OH) ₂	195	20	—	24,3	42,6	12,0	—	63
3	Изобутианол	Co, Mn, Cr	300	—	97	90,5	6,5	—	—	69
4	н-Додеканол	Co, ZnO, Al ₂ O ₃	180	—	—	95,3	—	—	NH ₃ :H ₂ =3:1	70
5	Изобутанол	Pt на SiO ₂	400	—	86,34	15,33	11,90	59,11	—	72
6	н-Бутанол	Fe ₃ O ₄	230	20	76	95,7	4,3	—	—	76

ТАБЛИЦА 3

Оптимальные условия синтеза аминов на плавленом железном катализаторе

№ п.п.	Спирт	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , atm	Скорость поглощения спирта, моль/л·час	Скорость газовой смеси, см/сек	Содержание NH ₃ , об. %	Общий выход аминов, %	Выход аминов (в том числе, %)			Ссылки
								первичные	вторичные	третичные	
1	Норм. C ₆ —C ₁₃	258	50	14,4	1,8	43	90—93	88—92	—	—	83
2	Норм. C ₆ —C ₁₂	280	50	11,0	0,16	35	50—59	11—25,5	45—49	29,5—35	84
3	Норм. C ₆ —C ₁₂	295	50	12,3	0,03	23	60—70	12,5—20,5	18,5—25,5	59—69	85
4	2-Этилгексанол-1	293	50	8,5	18	45	—	99	—	—	86

дующих работ ^{15—20, 75—89}. Авторы нашли оптимальные условия для синтеза бутиламинов ⁷⁶ (табл. 2, № 6), подробно изучили аминирование октиловых спиртов самого разнообразного строения ⁷⁷. Показано, что с разветвлением углеродного скелета резко увеличивается выход побочных продуктов. Вместе с тем разветвление углеродной цепи исходного спирта снижает его способность к образованию вторичных и третичных аминов, вероятно из-за возрастающих стерических затруднений.

При аминировании различных алифатических спиртов (C₅—C₁₈) авторы ⁷⁹ нашли, что с увеличением длины углеродной цепи спирта растет его способность к образованию вторичных аминов. В дальнейшем Башкиров и сотр. показали, что, изменяя условия реакции, можно получать преимущественно либо первичные ⁸⁰, либо вторичные ⁸¹, либо третичные ⁸² амины. Применяя метод оптимизации, авторы ^{83—86} определили наилучшие условия для получения нормальных первичных, вторичных, третичных, а также разветвленных аминов (табл. 3). Если спирт находится в жидком виде, то при прочих равных условиях количество получающихся вторичных аминов увеличивается в 1,5 раза.

В работе ⁸⁸ подробно изучена кинетика аминирования октанола-1. В частности, показано, что добавление воды снижает скорость реакции, тогда как давление водорода и концентрация других реагентов не влияют на скорость аминирования.

Используя в качестве аминирующих агентов первичные амины (CH₃NH₂, C₄H₇NH₂, C₇H₁₀NH₂), Башкиров и сотр. ⁸⁹ получали от 60 до 85% вторичных аминов (на прореагировавший спирт). В качестве катализатора применяли Fe₃O₄ с добавками 0,8—1,0% окислов берилля или ванадия при 230—240° С и давлении водорода 20 atm.

В работе⁹⁰ проведено сравнение каталитических свойств плавленого железного катализатора,⁷⁴ ϵ -нитрида железа ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$) и карбонитрида железа ($\text{Fe}_2\text{C}_{0,29}\text{N}_{0,71}$) в реакции аминирования бутанола. Оказалось, что в присутствии $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ получаются в основном первичные амины, на $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ получаются главным образом вторичные амины, а карбонитрид может служить катализатором получения бутиронитрила.

2. Получение алициклических аминов

Данных по аминированию алициклических спиртов очень мало, хотя эта реакция имеет много общего с аминированием алифатических аналогов и протекает на схожих катализаторах.

Так, в⁹¹ использовали Al_2O_3 (табл. 4, № 1). Авторы нашли, что применение повышенного давления аммиака (как и в случае алифатических спиртов²¹) подавляет реакцию дегидратации циклогексанола и направляет процесс в сторону образования циклогексиламинов.

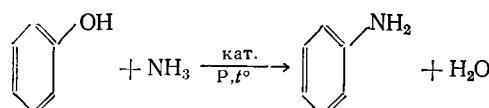
В дальнейшем было изучено⁹² аминирование циклогексанола и цикlopентанола над Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и Al_2O_3 , активированной 2%-ной KOH или 2%-ным LiOH, а также $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Найдено, что при содержании меди около 0,5% циклогексиламин получался с наибольшим выходом (76,5%); с увеличением содержания меди до 20% главным продуктом аминирования остановился дициклогексиламин.

При использовании $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в продуктах реакции обнаружены анилин и N-циклогексиланилин, а также пиридин и 2-метилпиридин. Следует отметить, что образование пиридинов наблюдалось и на медных катализаторах. Ранее предполагалось⁹³, что 2-метилпиридин может получаться из циклогексиламина. Это было подтверждено в⁹². В условиях аминирования алициклических спиртов ими было получено 52—70% 2-метилпиридина и 5—10% пиридина соответственно из циклогексил- и цикlopентиламина. Предложено аминировать алициклические спирты в присутствии алюмосиликатов^{94—97}. Выход соответствующих аминов равен 51—90% (табл. 4, № 2—4).

Изучены^{93—104} катализаторы, работающие в условиях гидрирования. Если при применении никелевых или железных катализаторов продуктом аминирования являются соответствующие амины (табл. 4, № 5), то при использовании благородных металлов получаются анилины (табл. 4, № 6—8). Ричардсон и сотр. считают¹⁰¹, что реакция на этих катализаторах протекает через промежуточно образующийся и сильно удерживаемый циклогексиламин, который затем дегидрируется с десорбицией анилина.

3. Получение ароматических аминов

В промышленности ароматические амины получают в основном восстановлением соответствующих нитросоединений. Наряду с широким развитием этого способа появились сообщения о синтезе анилина и его гомологов каталитическим аминированием фенола и его аналогов:



В работах^{21, 105} найдено, что промышленная активная окись алюминия катализирует превращение фенола, *o*- и *n*-крезолов и *m*-ксиленола в соответствующие первичные амины. Наибольший выход — 88% анилина — был получен при аминировании фенола (табл. 5, № 1). Эффек-

ТАБЛИЦА 4

Катализитическое аминирование алициклических спиртов

№ п.п.	Спирт	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Циклогексанол	Al ₂ O ₃	260—300	8—10	циклогексиламин	90—95	Выход на прореагировавший спирт	91
2	Циклогексанол	Ca/Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	245—330	14	»	67—82	NH ₃ :спирт = (8:(1)÷(15):1)	94
3	Циклогексанол	Гумбрин + 8% Fe ₂ O ₃	300	1	»	90,6	То же	95
4	1-Метил-1-цикlopентанол	Гумбрин + 8% Fe ₂ O ₃	280	1	1-метил-1-цикlopентилямин	51,08	»	97
5	Циклогексанол	Fe ₃ O ₄	240—260	50	циклогексиламин	85	»	99
6	Циклогексанол	Pt/C	315	1,8	анилин	89	NH ₃ :H ₂ :спирт = 16:1:1	102
7	Циклогексанол	Pd/SiO ₂	330	—	циклогексиламин	5		
8	Циклогексанол	Pt/SiO ₂	315	4	N-метиланилин	70	MeNH ₂ :H ₂ :спирт = 5:5:1	102
					анилин	89	NH ₃ :H ₂ :спирт = 8:4:1	103

Катализитическое аминирование ароматических спиртов

ТАБЛИЦА 5

№ п.п.	Спирт	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Фенол	Al ₂ O ₅	475	9	анилин	88,3	—	21
2	Фенол	γ-Al ₂ O ₃ , обработ. H ₃ BO ₃	365	16	анилин	87,0	фенол : NH ₃ = 1 : 20	106
3	Фенол	γ-Al ₂ O ₃ , обработ. кислотой и щелочью	365	16	анилин	98,0	фенол : NH ₃ = 1 : 20	107
4	Фенол	Al ₂ O ₃ + 1% Na ₂ O	363	16,9	анилин	98,9	фенол : NH ₃ = 1 : 20	112
5	Фенол	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ + V ₂ O ₅	300—600	7	анилин	80,0	—	114
6	Фенол	9,9% Al ₂ O ₃ на SiO ₂	383	16,8	анилин	93	—	115
7	Бензиловый	Fe ₃ O ₄	200	50	бензил- и дубензиламины	53,5	H ₂ : NH ₃ : спирт = 9,7:22,2:1	121
8	β-Фенилэтиловый	Co, Cr, Mn	220	300	фенилэтиламин ди(фенилэтил)амин	90,0 10,0	—	69
9	Фенол	NH ₄ Cl	400	1000	анилин	90	—	122
10	Фенол	5% Ru на угле + фенолят натрия	110	13—14	циклогексиламин	85,2	—	126
11	Фенол	5% Pd на угле	110	10	дициклогексиламин	82,5	—	127

тивность Al_2O_3 повышается при предварительной обработке ее щелочью и карбоновой кислотой¹⁰⁶ или H_3BO_4 ¹⁰⁷ (табл. 5, № 2, 3). Такие же катализаторы предложены и для получения *m*- и *n*-толуидинов, дифениламина, β -нафтиламина и др. Перечисленные амины получаются также при использовании в аналогичных условиях (365°C , $p_{\text{NH}_3}=16 \text{ atm}$) ($2-10\% \text{ AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ¹⁰⁸). Кроме того, предложены другие окисные катализаторы¹⁰⁹⁻¹¹⁵. Выход анилина равен 80—99% (табл. 5, № 4—6).

Детальное изучение свойств смешанных окисных катализаторов в реакции аминирования фенола проведено в работах¹¹⁶⁻¹¹⁹. Установлено, что $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, TiO_2-WO_3 , $\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ и другие смеси окислов имели в этой реакции более высокую катализическую активность и селективность, чем $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. При помощи термогравиметрического анализа найдено¹¹⁹, что аминирование протекает через адсорбцию фенола на кислых центрах катализатора, причем более кислые центры смесей окислов оказались более эффективными, чем менее кислые центры $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что фенол и анилин отравляли катализаторы, имеющие сильнокислотные и, следовательно, высокоактивные центры.

Ямамото и сотр.¹²⁰ исследовали аминирование фенола на цеолитах типа Y при $350-380^\circ\text{C}$. По каталитической активности цеолиты расположились в следующем порядке: $\text{HY} > \text{CaY} > \text{CuY}$. Выход анилина равен 11—14 мол. %. Кроме того, было изучено влияние количества Cu^{2+} в цеолите на выход продуктов. Максимальный выход анилина получен при 80%-ном содержании металла. Надо отметить, что при добавлении анилина или пиридина к CuY выход анилина понижался, а при добавке HCl — увеличивался. Это позволяет предположить, что и в этом случае аминирование идет через адсорбцию фенола на кислотных центрах цеолитов.

Для аминирования бензилового и β -фенилэтилового спиртов, а также фенола были использованы катализаторы гидрирования^{69, 121-123} (табл. 5, № 7—9). При применении катализаторов на основе благородных металлов наблюдалось гидрирование ароматического кольца, и из фенола получались циклогексиламины и циклогексанол^{124, 125}. Найдено¹²⁶, что добавка 0,015—10 вес. % фенолята натрия снижает долю циклогексанола в продукте, и циклогексиламин получается с выходом 85,2% (табл. 5, № 10). В присутствии (5% Pd)/С фенол превращается преимущественно в дициклогексиламин¹²⁷ (табл. 5, № 11).

Рассмотрим отдельно данные об алкилировании анилина спиртами и аминировании смесей фенол — алифатический спирт. Эванс и Боурс¹²⁸ полагали, что лучшим катализатором для газофазного алкилирования анилина метанолом является активированная окись алюминия; в работе³⁹ установлено, что и природные алюмосиликаты можно использовать для алкилирования анилина спиртами. Так, в присутствии боксита, содержащего 6% Fe_2O_3 , при 275°C , атмосферном давлении и отношении этанол : анилин = 1,45 было получено 83,9% этил- и 3,3% диэтиланилина. Авторы работы¹²⁹ показали, что при пропускании паров анилина и этанола над Nb_2O_5 , нагретой до $350-408^\circ\text{C}$, за один проход получается 10% N,N-диэтиланилина и 20—25% N-этиланилина.

Окись алюминия, различные алюмосиликаты, а также Al_2O_3 , промотированную окислами и гидроокисями других металлов, исследовали¹³⁰⁻¹³³ в реакции аминирования системы фенол — алифатический спирт. Наилучшим катализатором оказалась смесь $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ LiOH}$ ¹³². Выход ариламинов на этом катализаторе при 450°C и $p_{\text{NH}_3}=12 \text{ atm}$ был больше 60%. С увеличением содержания LiOH выход аминов снижался до 28%,

вероятно из-за блокирующего действия катионов лития, закрывающих часть апротонных центров Al_2O_3 , ответственных за аминирование. Так же было найдено, что с увеличением молекулярного веса спирта выход ариламинов падает с 69% (для CH_3OH) до 18% (для $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), причем для разветвленных спиртов выход в два раза ниже, чем для нормальных.

В работах^{134–136} предложено алкилировать анилин спиртами в присутствии кислот. Так, используя H_2SO_4 , получено 99% N,N-диметиламина при нагревании смеси метанол — анилин до 190—210° С под давлением 5 атм¹³⁵.

Ряд исследований^{57, 137–140} посвящен синтезу смешанных аминов взаимодействием ароматических аминов с алифатическими спиртами на никеле Ренея. Выход аминов достаточно высок (41—90%), а условия алкилирования на никеле Ренея сравнительно мягкие. Основным недостатком способа является большой расход катализатора.

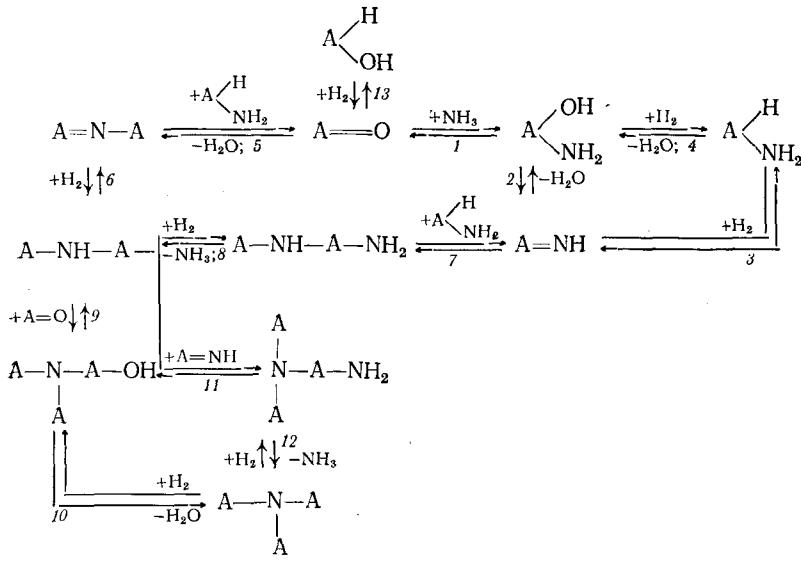
Найдено¹⁴¹, что алкилировать фенилацетилкарбинолы первичными аминами можно некатализитически, в присутствии борогидрида натрия. Главным недостатком этого метода является пока еще высокая стоимость NaBH_4 .

III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Каталитическое восстановительное аминирование карбонильных соединений обычно проводят в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. В последнее время появились работы по применению комплексных катализаторов. Кроме того, имеются сообщения об электрокатализическом синтезе аминов из кетонов и некатализитическом аминировании при помощи борогидридов.

Рассмотрим некоторые общие положения восстановительного аминирования карбонильных соединений. Синтез аминов этим способом (схема 1) заключается в присоединении аммиака к карбонильному со-

Схема 1



где $A=O$ есть $R-C(=O)-R'$; $R, R' = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{H}$.

единению с последующим восстановлением продукта присоединения (путь 1, 4). Возможно, что сначала происходит дегидратация продукта присоединения, а потом восстановление продукта дегидратации (путь 1—2—3). Образовавшийся в конечном счете первичный амин может также выступать аминирующим агентом для карбонильных соединений, образуя основания Шиффа, которые, восстанавливаясь, дают вторичные амины (путь 5—6). К вторичным аминам приводят и присоединение первичного амина к иминам с последующим восстановлением продукта взаимодействия (путь 7—8). В свою очередь вторичные амины аналогично взаимодействуют с карбонильными соединениями (путь 9—10) или с имином (путь 11—12), образуя третичные амины. Основными побочными реакциями являются образование спирта (путь 13) и альдольная конденсация. Чтобы предотвратить образование спирта, в ряде работ рекомендуется добавлять в реакционную смесь ацетаты или хлориды аммония^{6, 147—148} или натрия¹⁴⁹. Альдольная конденсация замедляется или не наблюдается совсем при охлаждении реакционной смеси перед гидрированием⁶, либо при уменьшении времени контакта карбонильного соединения с аммиаком¹⁵⁰. Кинетика восстановительного аминирования альдегидов и кетонов подробно изучена в работах^{142—146}, и в нашем обзоре мы не будем на ней останавливаться.

В настоящее время изучено большое число катализаторов восстановительного аминирования карбонильных соединений. Из них Фрейфельдер⁶ выделил никелевые катализаторы, считая их наиболее эффективными и доступными. В работе¹⁵¹ наряду с никелевыми рекомендуется применять для этой реакции и платиновые катализаторы. Использование катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, наиболее полно описано в⁷. В настоящий обзор включены исследования, не вошедшие в работы^{6, 7, 151}.

а) Восстановительное аминирование алифатических альдегидов и кетонов

Во многих работах по получению аминов из алифатических карбонильных соединений использованы никелевые катализаторы. В работах^{152—160} изучали никель Ренея. Как видно из табл. 6 (№ 1—11), выход аминов зависит от строения карбонильного соединения. От строения взятого субстрата зависит также и скорость реакции. Так, в¹⁵⁵ установлено, что скорость аминирования падает в ряду: метилэтилкетон>метилизобутилкетон>диэтилкетон. Достоинствами никеля Ренея как катализатора являются доступность, возможность работы в мягких условиях и достаточно высокая селективность, а главными его недостатками — большой расход и небезопасность. Эти недостатки могут быть устранены при использовании катализаторов, содержащих никель на различных носителях.

Эффективным катализатором аминирования карбонильных соединений оказался никель, нанесенный на окись алюминия^{161—174}. Анализ литературных данных показывает, что условия применения $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, как правило, близки к условиям применения никеля Ренея (табл. 6, № 12—14), но в отличие от последнего он в обсуждаемой реакции более активен и стабилен. Так, в работе¹⁶⁴ показано, что $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в три раза активнее свежеприготовленного никеля Ренея, а в¹⁶¹ сообщается, что $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ стабилен в течение 2000 час.

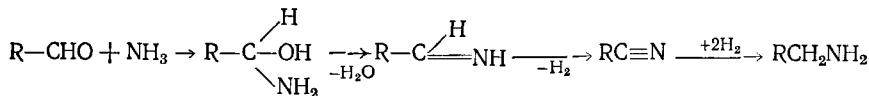
В некоторых случаях при проведении аминирования в присутствии $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакционной смеси обнаруживали нитрилы. Авторы работы¹⁶⁸ предположили, что аминирование протекает через образование нитри-

Восстановительное аминирование алифатических карбонильных соединений

ТАБЛИЦА 6

№ п.п.	Карбонильное соединение	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Диэтиламиноацетон	Ni Ренея	20	1	3-диэтиламино-2-пропиламин	65	—	153
2	4-Диэтиламино-2-бутиanol	Ni Ренея	20	1	4-диэтиламино-2-бутиламин	75	—	153
3	5-Диэтиламино-2-пентанон	Ni Ренея	20	1	5-диэтиламино-2-пентиламин	85	—	153
4	Ацетон	Ni Ренея	60—100	15	изопропиламин	98,7	ацетон:NH ₃ = 1:3	154
5	Метилэтилкетон	Ni Ренея	150	45	2-аминобутан	93	—	155
6	Метилизобутилкетон	Ni Ренея	150	45	2,2-диметил-3-амиnobутан	97	—	155
7	Диэтилкетон	Ni Ренея	150	45	3-аминопентан бис-(α -этилпропиламин)	12—22 40—66	—	155
8	Ацетальдегид	Ni Ренея	150—160	35	пентанол-3	4	—	156
9	Глиоксаль	Ni Ренея	200—210	77	этиламин	83	—	158
10	<i>n</i> -Бутаналь	Ni Ренея	90	5—10	имидазол	85	—	160
11	<i>n</i> -Бутаналь	Ni Ренея	80	15	<i>n</i> -бутиламин	74—80	<i>n</i> -бутаналь: <i>n</i> -бутиламин = 1:2	160
12	Ацетон	Ni/Al ₂ O ₃	150	46	изопропиламин	92	—	161
13	Ацетон	Ni/Al ₂ O ₃	100—150	1—4	изопропиламин дипропиламин	70—96 0,1—21,0	ацетон:H ₂ :NH ₃ = 1:4:4÷1:5:5	162
14	<i>n</i> -Бутаналь	Ni/Al ₂ O ₃	240	—	пропанол-2	3—11	—	168
15	Ацетальдегид	Ni, Cu, Mo на кизель- туре	180	—	смесь бутиламинов	50	<i>n</i> -бутаналь:NH ₃ = 1:3	175
16	Метилэтилкетон	17% Co; 0,9% Cr; 0,5% H ₃ PO ₄ на Al ₂ O ₃	110	300	этиламин	53,4	ацетальдегид:H ₂ : NH ₃ = 1:5:5	175
17	Ацетон	77,5% Co; 4,5% Mg; 18% Mn	>140	100÷125	диэтиламин	38,8	—	176
18	Альдегиды C ₁₃ —C ₁₅	Co, 5% Zr	110—120	140—160	триизтиламин	7,9	—	179
19	Метилизобутилкетон	PtO ₂	20	50	втор-бутиламин	95,5	—	180
20	Метилэтилкетон	Pd/C	85—105	65—100	изопропиламин	95,5	—	187
21	<i>n</i> -Бутаналь	(5% Rh)/Al ₂ O ₃	0—125	180	смесь первичных аминов	97,1	аминирующий агент —	188,189
					N, N'-диалкилзамещенные гексаметилендиамины	85	гексаметилендиамин	
					N-метилвторбутиламин	88,3	аминирующий агент —	
					дибутиламин	95	<i>n</i> -бутаналь: <i>n</i> -бутиламин = 1:1,1	190

лов, и предложили следующий механизм реакции:



Далее первичный амин переходит во вторичный, а вторичный — в третичный.

Из других носителей широко использовался кизельгур. Так, значительные количества этиламинов получены¹⁷⁵ при аминировании этанея в присутствии катализатора, содержащего 52,2% Ni, 14% Cu, 2% Mo и 31,5% кизельгура (табл. 6, № 15); в ряде патентов^{176, 177} сообщается о получении третичных аминов реакцией кетонов с вторичными аминами в присутствии катализатора, состоящего из 50% Ni и 2% Zr на кизельгуре.

Анализ работ, в которых применялись кобальтовые катализаторы восстановительного аминирования^{178—180}, показывает (табл. 6, № 16—18), что эти катализаторы дают высокий выход аминов, но работают в более жестких условиях, чем никелевые. В ряде работ^{181—183} исследовались медные катализаторы. Из этих исследований наибольший интерес представляет гидроаминирование кетонов бензонитрилом в присутствии (20% Cu)/Al₂O₃. Этим способом были получены различные N-алкилированные бензиламины. В патенте¹⁸⁴ сообщается, что алкилиденалкениламины получаются с выходом до 98% при пропускании смеси соответствующего альдегида и амиака через нагретую до 150—400° С колонку, наполненную пемзой, содержащей 7,5% Zn и 1,5% Cr. Катализаторы на основе платины^{148, 185, 186} работают в более мягких условиях (20—100° С, $p_{\text{H}_2}=1—4 \text{ atm}$), но выход аминов, как правило, незначителен (10—65%). С повышением давления водорода до 50—125 atm применение PtO₂¹⁸⁷, так же, как и Pd/C^{188—189} и Rh/Al₂O₃¹⁹⁰, дает 81—95% вторичных аминов (табл. 6, № 19—21).

Весьма мало сведений имеется об электрокаталитическом аминировании карбонильных соединений. Сообщают^{191, 192}, что используя электроды, активированные скелетным никелем, удалось превратить ацетон в изопропиламин с выходом 78%. На этих электродах кетоны с одинаковыми радикалами аминируются легче, чем с различными¹⁴⁹. При использовании пористого палладиевого электрода¹⁹³ наблюдалась противоположная картина: выход первичного амина из метилэтилкетона выше, чем из диэтилкетона.

б) Восстановительное аминирование алициклических карбонильных соединений

Широко исследованы никелевые катализаторы, причем наибольшее число работ посвящено синтезу циклогексиламина. Анализ литературных данных по применению восстановленного никеля и никеля Ренея^{194—199} показывает, что эти катализаторы оказались весьма селективными и эффективными в реакции получения циклогексиламина (табл. 7, № 1—3). При восстановительном аминировании более сложных алициклических соединений даже в жестких условиях не удается добиться высокого выхода аминов (табл. 7, № 4). В работе¹⁹⁶ установлено, что выход аминов зависит от применяемого растворителя и падает в ряду: этанол > вода > метанол > изопропанол. Авторы¹⁹⁶ полагают, что в спиртовом растворе реакция идет через промежуточно образующийся циклогексанонциклогексиламин. Циклогексиламин получается и при элек-

ТАБЛИЦА 7

Восстановительное аминирование алициклических карбонильных соединений

№ п. п.	Карбонильное соединение	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Циклогексанон	Ni	140	28	циклогексиламин	98,5	—	194
2	Циклогексанон	Ni	130	30	циклогексиламин	97,5	—	195
3	Циклогексанон	Ni, Co Ренея	80	5—15	циклогексиламин дициклогексиламин циклогексанол	90—95 0,2 0,2—3,1	—	196
4	Циклогептанон	Ni Ренея	70	100	циклогептиламин	61	—	199
5	Циклогексанон	45% Ni; 1,8% Cr на ки- зельгуре	140	—	циклогексиламин дициклогексиламин	84—86 12—14	—	204
6	Циклогексанон	Pd/C	89—94	60—130	дициклогексиламин	86,2	—	188
7	Циклогексанон	PtO ₂	20	1—3	циклогексиламин	44—50	—	148
8	Циклогексанон	Pt/SiO ₂	200	—	циклогексиламин	89,6	—	185
9	Циклопентанон	Pt/SiO ₂	170—240	—	циклопентиламин	11,3	—	186
10	Формальдегид	(5% Rh)Al ₂ O ₃	20	180	N-метилциклогексиламин	68,8	аминирующий агент— циклогексиламин	190
11	Циклоалканоны	AgO, PdO, MnO на SiO ₂	150—180	200	вторичные и третичные амины	98	аминирующие агенты — вторичные амины	212

трокаталитическом восстановлении циклогексанона²⁰⁰ в присутствии электродов из скелетного никеля.

Известны и другие никельсодержащие катализаторы. В патенте²⁰¹ для синтеза циклогексиламина предполагается модифицировать никель добавками H_3PO_4 или H_3BO_3 . Ряд работ^{202–204} посвящен исследованию никельхромовых катализаторов. Они не требуют высоких давлений и более стабильны, чем никель Ренея, хотя и уступают ему в селективности (табл. 7, № 5).

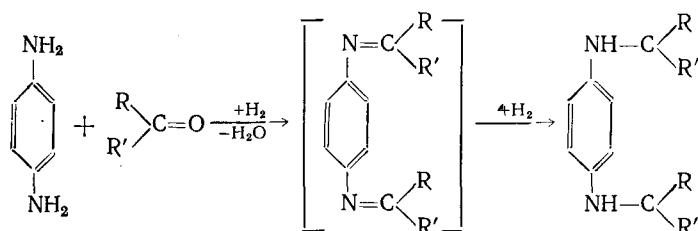
Никель на оксидах алюминия оказался менее эффективным катализатором²⁰⁵, однако в его присутствии некоторые алифатические кетоны аминировались²⁰⁶ пиридиновыми основаниями, а из циклогексанона и анилина при $p_{\text{H}_2}=20$ атм и 250°С получался дициклогексиламин²⁰⁷. Отметим, что в присутствии $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях получали N-циклогексиланилин. Циклоалифатические амины были синтезированы с использованием катализатора, содержащего Ni, MgO и кизельгур²⁰⁸, а 1-N-циклоаминоциклогексадекан получали из циклогексадеканона и морфолина, пиперидина, пирролидина в присутствии TiCl_4 .

Как видно из табл. 7 (№ 6–11), катализаторы на основе благородных металлов^{148, 185, 186, 188, 190, 210, 213} оказались, за исключением¹⁸⁵, эффективными лишь для получения вторичных и третичных аминов. Отметим, что при использовании платинированного кварца или некоторых других катализаторов из циклогексанона получается в основном анилин²¹⁴.

в) Восстановительное аминирование ароматических карбонильных соединений

Для аминирования ароматических карбонильных соединений весьма пригодным оказался никель Ренея^{153, 215–219}. Примеры его использования (см. табл. 8, № 1–5) показывают, что выход аминов достаточно высок и зависит от строения исходных карбонильных соединений и от условий проведения реакции.

Как и в случае восстановительного аминирования алифатических и алициклических карбонильных соединений, катализаторы на основе благородных металлов^{148, 190, 220–228} оказались эффективными лишь для получения вторичных и третичных ароматических аминов (табл. 8, № 6–8). Особенно удачным оказалось применение для этих целей сульфидов металлов платиновой группы^{229–233} или катализаторов на основе этих металлов с добавками серусодержащих соединений^{234, 235} (табл. 8, № 9–11). Авторы работы²³² полагают, что алкилирование *n*-фенилендиамина идет через промежуточное образование оснований Шиффа:



В другой работе²³⁶ тех же авторов показано, что на этих же катализаторах и в близких условиях восстановление оснований Шиффа действительно протекает.

Из сульфидов неблагородных металлов наиболее активным катализатором оказался сульфид рения^{232, 237} (табл. 8, № 12). Сульфиды основ-

ТАБЛИЦА 8

Восстановительное аминирование ароматических карбонильных соединений

№ п.п.	Карбонильное соединение	Катализатор	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Фенилацетон	Ni Ренея	20	1	2-амино-3-фенилпропан	85	—	153
2	Бензилацетон	Ni Ренея	20	1	2-амино-4-фенилбутан	67	—	153
3	Ацетофенон	Ni Ренея	110—130	25	α-фенилэтиламин	90,7	—	215
4	Ацетофенон	Ni Ренея	110—150	50—150	α-фенилэтиламин	94	—	216
5	2,5-Диметоксифенилацетон	Ni Ренея	90	70	3-[2,5-диметоксифенил]-2-аминопропан	95	Аминирующий агент — $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	218
6	н-Бутаналь	(5% Rh)/ Al_2O_3	75	50	N-бутиланилин	93	Аминирующий агент — анилин	190
7	Ацетофенон	PtO_2	20	1—3	α-фенилэтиламин	69	—	148
8	Октадеканон	Pt	26	—	2-бензиламинооктадекан	89,9	Аминирующий агент — бензидамин	222
9	Ацетон	(5% RhS)/C	140	80	N, N-диизопропил-1,5-нафталинидиамин	96	Аминирующий агент — 1,5-нафталинидиамин	233
10	Кетоны	PdS	150—200	110—150	N, N-диалкил- <i>n</i> -фенилендиамины	60—90	Аминирующий агент — <i>n</i> -фенилендиамин	232
11	Кетоны	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,005 \div 2\% \text{ S}$	120—175	14—105	N, N-диалкил- <i>n</i> -фенилендиамины	50—90	Аминирующий агент — <i>n</i> -фенилендиамин	235
12	Ацетон	Re_2S_7	140	80	N-изопропиланилин	90	Аминирующий агент — анилин	237

ных металлов оказались малочувствительными к ядам, в их присутствии почти не наблюдалось гидрирования бензольного кольца и во многих случаях не происходило восстановления исходного карбонильного соединения до соответствующего спирта.

В работах^{182, 238–239} для получения вторичных алкилароматических аминов были использованы медные катализаторы, модифицированные сульфатом бария¹⁸² или окисью хрома^{238, 239}. Выход аминов в условиях, близких к использованным для сульфидных катализаторов, значительно ниже (38–74%).

г) Восстановительное аминирование карбонильных соединений в присутствии борогидридов

Автор работы²⁴⁰ считает, что восстановительное аминирование альдегида или кетона возможно при взаимодействии карбонильного соединения с амином или аммиаком при рН 6–8 в присутствии NaCNBH_3 . Это объясняется тем, что иминогруппа восстанавливается много быстрее карбонильной. Предложено^{241–245} наряду с NaCNBH_3 использовать для восстановительного аминирования LiCNBH_3 в метиловом спирте при рН 5–6 и 25° С. Однако цианборогидрид лития оказался более мягким восстановителем, чем NaBH_4 , и восстановительное аминирование в его присутствии протекало не до конца. Возможно, это связано с выбором растворителя. Известно²⁴⁶, что NaBH_4 легче восстанавливает связь $\text{C}=\text{N}$ — в диметилсульфоксиде, чем в спиртах.

Используя цианборогидрид натрия, Борч и сотр. аминировали циклогексанон метил- и пропиламином²⁴³, метилфенилкетон аммиаком²⁴², формальдегид анилином²⁴⁵. В результате было получено соответственно 78,5% N-пропилциклогексил- и 53% N,N-диметилциклогексиламинов, 76% 1,1-фениламиноэтана и 92% диметиламилина. Наряду с описанными примерами в работах^{241–245} приведено значительное количество аналогичных синтезов первичных, вторичных и третичных аминов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Это несомненно свидетельствует о важности синтетического применения борогидридов для восстановительного аминирования альдегидов и кетонов. Вместе с тем в связи с высокой стоимостью борогидридов крупнотоннажное промышленное производство аминов этим способом мало перспективно.

д) Восстановительное аминирование карбонильных соединений в присутствии комплексных соединений и катализаторов

К настоящему времени восстановительное аминирование карбонильных соединений в присутствии комплексных катализаторов изучено недостаточно. Имеется ряд работ^{247–252}, в которых в качестве восстановителя применялся комплексный тетракарбонилгидроферрат ($[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$) в количествах эквимолярных по отношению к карбонильному соединению. Реакцию проводили в атмосфере CO при комнатной температуре в среде спирта; $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ получали *in situ* при взаимодействии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ со щелочью. В таких условиях Ватанабе с сотр. синтезировали N-алкил- и N-арилглицины из глиоксиловой кислоты²⁴⁹ и N-замещенные пиперидины из глутарового альдегида²⁵⁰, а также провели аминирование²⁴⁷ ацетона изопропиламином (табл. 9, № 1), бутаналя анилином (табл. 9, № 2) и циклогексанона циклогексиламином (табл. 9, № 3). Из анилина и соответствующих альдегидов получены²⁴⁸ с количественным выходом N,N-диметил-; N,N-диэтил-; N,N-дипропил-

ТАБЛИЦА 9

Восстановительное аминирование альдегидов и кетонов в присутствии комплексных соединений

№ п.п.	Карбонильное соединение	Комплексное соединение	<i>t</i> , °C	<i>p</i> , атм	Продукт	Выход, %	Примечание	Ссылки
1	Ацетон	Fe(CO) ₅	20	1	Дизопропиламин	93	Аминирование вели изо-пропиламином; в атмосфере CO	247
2	<i>n</i> -Бутаналь	Fe(CO) ₅	20	1	N- <i>n</i> -бутиламилин	100	Аминирующий эгент—анилин; в атмосфере CO	247
3	Циклогексанон	Fe(CO) ₅	20	1	Дициклогексиламин	100	Аминирующий агент—циклогексиламин; в атмосфере CO	247
4	α -Этилгексаналь	Rh ₆ (CO) ₁₆	110—160	100—300	(2-этил-гексил)изопропиламин	98	Аминирующий амин—изо-пропиламин; в атмосфере CO и H ₂	253
5	Циклогексанон	Rh ₆ (CO) ₁₆	110—160	100—300	N-изопропилциклогексиламин	100	То же	253
6	Метилбензилкетон	Co ₂ (CO) ₈ + P(C ₄ H ₉) ₃	150—180	100—300	Метилбензиламин	69	Реакцию вели в атмосфере H ₂ и CO	253
7	Бензилацетон	Цианатный комплекс ко-бальта	70	50	2-амино-4-фенилбутан	73,2	То же	255
8	Бензилацетофенон	Цианатный комплекс ко-бальта	70	50	1,4-дифенил-2-амиnobутан	53,3	»	255
9	Циклогексанон	HRh(DMG) ₂ ·H ₂ O	45	1	Циклогексиламин, ди-циклогексиламин	74,9	Выход на взятый циклогексанон	261

М. В. Клюев, М. Л. Хидекель

N,N-дибутил-; N,N-этилметил- и другие N,N-замещенные анилины. В²⁵¹ показано, что реакция идет через образование N-замещенных анилинов.

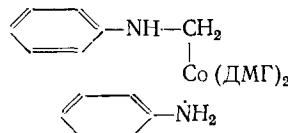
В аналогичных условиях проведено²⁵² алкилирование некоторых ароматических аминов формальдегидом. Выход соответствующих вторичных и третичных аминов был ~80%. Авторы предположили, что реакция идет через образование промежуточных оснований Шиффа, которые необратимо восстанавливаются [HFe(CO)₄]⁻ в соответствующие амины. Ион [HFe(CO)₄]⁻ не может считаться катализатором, так как он активен лишь в стехиометрических количествах.

Изучено²⁵³ восстановительное аминирование альдегидов и кетонов аммиаком, первичными и вторичными аминами в присутствии катализитических количеств карбонилов кобальта и родия при 100—160°С и $p_{H_2}=100—300\text{ atm}$. Амины в этом гомогенном процессе получались с очень высокими выходами. Так, из α -этилгексаналя и изопропиламина получен (2-этил-гексил)-изопропиламин (табл. 9, № 4), из циклогексанона и изопропиламина — N-изопропилциклогексиламин (табл. 9, № 5), а из метилбензилкетона и аммиака — метилбензиламин (табл. 9, № 6).

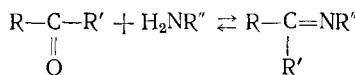
Авторы работ^{254, 255} применили цианокобальтовый комплекс в качестве катализатора гомогенного восстановительного аминирования бензилацетона (табл. 9, № 7) и бензилацетофенона (табл. 9, № 8). Ранее^{256—258} с помощью этого катализатора получали аминокислоты из α -оксикислот.

В ферментативном катализе восстановительное аминирование является главным путем превращения аммиака в соединения, в состав которых входят α -аминогруппы²⁵⁹. Можно ожидать, что соединения, являющиеся моделями ферментов, окажутся активными в реакции восстановительного аминирования. Действительно, сообщают²⁶⁰, что N-метиланилин получается из анилина и формальдегида в мягких условиях в присутствии витамина B₁₂, или его модели — диаквакобалоксима (II).

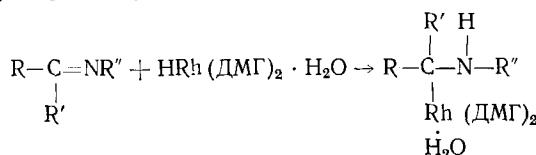
Найдено²⁶¹, что гидридо-бис-(диметилглиоксимато)аквародий (III) является катализатором восстановительного аминирования формальдегида анилином и циклогексаноном аммиаком (табл. 9, № 9). В то же время в противоположность утверждениям, сделанным в²⁶⁰, было показано²⁶¹, что в присутствии диаквакобалоксима (II) процесс не является катализитическим и останавливается на стадии образования комплекса:



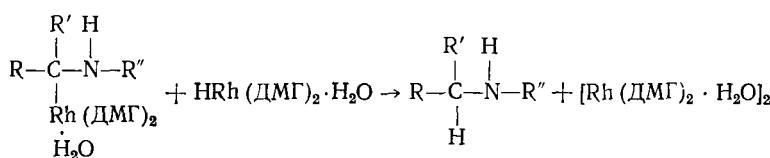
Предполагают²⁶¹, что реакция идет по следующей схеме: сначала происходит конденсация карбонильного соединения с аммиаком или амином:



Образующийся имин или основание Шиффа взаимодействует с катализатором, образуя промежуточный комплекс:



Этот комплекс реагирует с новой частицей катализатора, и образуются амины:



В свою очередь полученный димер восстанавливается водородом с образованием двух молекул исходного катализатора:



В случае диаквакобалоксима (II) реакция останавливается на второй стадии. В этой связи можно отметить, что и в ряде других реакций восстановления комплексы родия были более активны, чем соответствующие кобальтовые аналоги²⁶².

* * *

Из приведенного материала видно, что за последние годы в области катализитического аминирования карбонильных соединений и спиртов достигнуты значительные успехи. Так, на основе разработок последних лет в США создано²⁶³ крупное производство анилина из фенола; большое число ценных лекарственных препаратов получено⁶ восстановительным аминированием различных карбонильных соединений.

Несмотря на то, что в настоящее время подавляющее число аминов получают традиционными методами (из спиртов или галогенсодержащих соединений, либо восстановлением нитросоединений) в ближайшее время восстановительное аминирование карбонильных соединений, возможно, станет одним из основных способов получения аминов. Прежде всего это представляется возможным благодаря значительным успехам в области оккосинтеза (см., например,²⁶⁴), которые позволили снизить стоимость карбонильных соединений. Многие альдегиды и кетоны теперь дешевле соответствующих спиртов²⁶⁵.

Важнейшей задачей в настоящее время является подбор высокоэффективных и селективных катализаторов восстановительного аминирования карбонильных соединений, ибо лишь на основе таких катализаторов возможно создание современного безотходного производства. Большие ожидания связаны с использованием принципов молекулярного катализа²⁶⁶. Первые работы по применению комплексных катализаторов восстановительного аминирования позволяют надеяться, что в их присутствии окажется возможным проводить процесс в мягких условиях и весьма селективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. rend., 148, 898 (1909).
2. M. C. Mignonac, Там же, 169, 237 (1919).
3. В. Эмерсон, в сб. Органические реакции, № 5, М., 1951, стр. 347, ин. лит.
4. В. А. Некрасова, Н. И. Шуйкин, Успехи химии, 34, 1945 (1965).
5. М. И. Якушкин, Хим. пром., 7, 13 (1966).
6. M. Freifelder, Practical Catalytic Hydrogenation, Wiley and Sons, N. Y., 1970, p. 333.
7. P. Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, Acad. Press, N. Y., 1967.
8. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимиздат, Л., 1932.
9. G. Baum, Über der Katalytische Alkylierung von Ammoniack, Zürich, 1945.
10. E. D. Schwegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3499 (1939).

11. М. А. Попов, Канд. дис., ИОХ АН СССР, М., 1952.
12. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 308.
13. Ф. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Там же, 1961, 649.
14. Ф. В. Бельчев, Тр. Белорусской сельхозакадемии, 31, 83 (1959).
15. Ю. Б. Крюков, Н. С. Закиров, Ф. И. Новик, А. Н. Башкиров, Е. И. Боголепова, Нефтехимия, 7, 124 (1967).
16. А. Н. Башкиров, Р. А. Фридман, Е. И. Боголепова, Р. М. Смирнова, Ю. Б. Крюков, ДАН СССР, 201, 847 (1971).
17. Р. А. Фридман, Е. И. Боголепова, Р. М. Смирнова, Ю. Б. Крюков, Г. А. Жукова, А. Н. Башкиров, Нефтехимия, 12, 91 (1972).
18. Р. А. Фридман, Е. И. Боголепова, Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Там же, 15, 426 (1975).
19. Г. А. Клигер, Л. Ф. Лазутина, Р. А. Фридман, Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Там же, 16, 660 (1975).
20. Г. А. Клигер, Л. Ф. Лазутина, Ю. Б. Крюков, Р. А. Фридман, А. Н. Башкиров, Ю. С. Снаговский, Там же, 16, 665 (1975).
21. Н. С. Козлов, Катализ в высшей школе, Тр. I межвузовского совещания по катализу 1958, т. 1, ч. 2, Изд. МГУ, М., 1962, стр. 307.
22. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, Ж. общ. химии, 26, 2602 (1956).
23. А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, Е. А. Реформатская, С. В. Зотова, Там же, 26, 687 (1956).
24. Авт. свид. СССР № 170517 (1965); РЖХим, 1966, 23Н, 133.
25. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, Ж. общ. химии, 28, 2384 (1958).
26. E. Dutkai, Rev. Chim., 22, 263 (1971).
27. Н. С. Козлов, И. П. Кириченко, Уч. зап. Пермского пединститута, 32, 27 (1965).
28. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, Тр. Пермского пединститута, 24, 185 (1959).
29. Н. С. Козлов, Уч. зап. Пермского пединститута, 20, 180 (1959).
30. Н. С. Козлов, В. Ш. Пастернак, Н. И. Панова, В. Н. Гудзь, Там же, 32, 33 (1965).
31. Пат. США 2389500 (1945); С. А., 40, 898 (1946).
32. Пат. США 2394515 (1946); С. А., 40, 2455 (1946).
33. Пат. США 2394516 (1946); С. А., 40, 2455 (1946).
34. Ф. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, Ж. общ. химии, 26, 2218 (1956).
35. Ф. В. Бельчев, Тр. Белорусской сельхозакадемии, 28, 87 (1958).
36. Ф. В. Бельчев, Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 710.
37. В. Ю. Сак, Тр. Белорусской сельхозакадемии, 31, 89 (1959).
38. Y. Takita, Y. Nishida, T. Seiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3699 (1976).
39. H. Heinemann, R. W. Wert, W. S. W. McCarter, Ind. Eng. Chem., 41, 2928 (1949).
40. Пат. США 3384667 (1968); С. А., 69, P86340 (1968).
41. Х. И. Арешидзе, Е. К. Тавартиладзе, Тр. Тбилисского университета, 1972, 143.
42. Х. И. Арешидзе, Е. К. Тавартиладзе, Сообщ. АН ГССР, 39, 569 (1965).
43. Х. И. Арешидзе, Е. К. Тавартиладзе, Там же, 52, 63 (1968).
44. Пат. ГДР 108275 (1974); С. А., 83, 9169 (1975).
45. W. Richarz, M. Zutz, A. Guyer, Helv. Chim. Acta, 42, 2212 (1959).
46. W. Richarz, M. Zutz, A. Guyer, Там же, 45, 2154 (1962).
47. Пат. США 246599 (1948); С. А., 43, 3440 (1949).
48. K. Patnak, B. Rao, J. Scient. Ind. Res., 20, 142 (1961).
49. R. S. Egly, E. F. Smith, Chem. Eng. Progr., 44, 387 (1948).
50. С. Беркман, Д. Моррель, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, т. 2, М., Гостоптехиздат, 1950, стр. 70.
51. Авт. свид. СССР № 170997 (1965); РЖХим., 23Н132П (1966).
52. Пат. Франции 2168716 (1973); С. А., 80, 70298 (1974).
53. Пат. США 3723311 (1973); С. А., 79, 4992 (1973).
54. Англ. пат. 586470 (1947); С. А., 41, 6894 (1947).
55. Пат. ФРГ 949565 (1956); РЖХим., 1958, 44231.
56. R. G. Rice, E. I. Koehr, S. W. Daasch, J. Org. Chem., 23, 1352 (1958).
57. G. N. Kao, B. D. Tilak, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Res. (India), 14B, 624 (1955).
58. Яп. пат. 75 116408 (1975); С. А., 84, 58611 (1976).
59. Пат. США 2782237 (1957); С. А., 51, 1076 (1957).
60. Пат. США 2953601 (1961); С. А., 55, 6043 (1961).
61. Пат. ФРГ 2114614 (1972); С. А., 77, 164013 (1972).
62. Пат. ФРГ 890646 (1958); С. А., 53, 2342 (1959).
63. Пат. США 2636902 (1953); С. А., 48, 3991 (1954).
64. Пат. Канады 495013 (1953); РЖХим., 1955, 44230.
65. Англ. пат. 1074603 (1967); С. А., 67, 99626 (1967).
66. Пат. Франции 2180462 (1974); С. А., 80, 120229 (1974).
67. Пат. США 3137730 (1964); РЖХим., 1965, 23Н44.
68. Пат. ФРГ 1172268 (1964); РЖХим., 1966, 6Н63.
69. Пат. Франции 1483299 (1967); С. А., 69, 10080 (1968).
70. Яп. пат. 7532113 (1975); С. А., 83, 78568 (1975).

71. Пат. Франции 1113411 (1956); РЖХим., 1957, 55493.
72. М. А. Попов, Ж. общ. химии, 18, 438 (1948).
73. М. А. Попов, Там же, 18, 1109 (1948).
74. Авт. свид. СССР № 113889 (1960); Бюлл. изобр., 1960, № 23, 17.
75. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Н. Н. Безингер, Ю. Б. Каган, Нефтехимия, 1, 397 (1961).
76. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 468.
77. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер, Чжоу-Чжао-ди, Н. Е. Мак, Нефтехимия, 1, 403 (1961).
78. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, О. А. Лесик, Э. В. Марчевская, Ю. А. Кошевник, М. В. Шишкова, Там же, 15, 441 (1975).
79. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер, Чжоу-Чжао-ди, Н. Е. Мак, Там же, 19, 558 (1961).
80. Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер, А. Я. Розовский, Там же, 2, 253 (1962).
81. Ю. Б. Каган, Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, О. А. Лесик, Э. В. Марчевская, Там же, 7, 619 (1967).
82. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, О. А. Лесик, Э. В. Марчевская, Там же, 11, 80 (1971).
83. Г. А. Клигер, А. И. Башкиров, Л. С. Полак, Э. Н. Червочкин, Э. В. Марчевская, О. А. Лесик, Там же, 10, 907 (1970).
84. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Л. С. Полак, О. А. Лесик, Э. Н. Червочкин, Э. В. Марчевская, Там же, 13, 116 (1973).
85. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Л. С. Полак, О. А. Лесик, Э. Н. Червочкин, Э. В. Марчевская, Там же, 13, 265 (1973).
86. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Л. С. Полак, Э. В. Марчевская, Э. Н. Червочкин, О. А. Лесик, Там же, 9, 433 (1969).
87. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, П. Шнейдер, А. Я. Розовский, О. А. Лесик, Э. В. Марчевская, Ю. Б. Каган, Там же, 8, 283 (1968).
88. Г. А. Клигер, Л. Ф. Лазутина, Р. А. Фридман, Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Деп. ВИНИТИ, 1973, 6347.
89. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, Люй-Гуан-юй, Ю. Б. Каган, Нефтехимия, 2, 384 (1962).
90. Р. А. Фридман, Г. А. Клигер, Е. П. Боголепова, Ю. В. Максимов, И. П. Судздалев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 744.
91. Н. С. Козлов, Л. Ф. Ахметшина, ДАН СССР, 85, 91 (1952).
92. Н. С. Козлов, Г. И. Ломако, Л. Г. Гурская, Весці АН БССР, сер. хім. науок, 1974, 68.
93. E. Keingsberg, Pyridine and Its Derivates, Bd I, Intersci. Publ., N. Y., 1966, p. 152.
94. Нидерланд. пат. 6401010 (1964); С. А., 62, 3953 (1965).
95. Авт. свид. СССР № 287956 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 36, 33.
96. Х. И. Арешидзе, Б. С. Церетели, Сообщ. АН ГССР, 61, 69 (1971).
97. Х. И. Арешидзе, Б. С. Церетели, Там же, 72, 365 (1973).
98. Пат. ФРГ 830047 (1952); С. А., 47, 2204 (1953).
99. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, О. А. Лесик, Ю. Б. Каган, Нефтехимия, 5, 569 (1965).
100. Yuichi Omote, Katsuya Iwase, Jutaro Nakamya, Koguo Kagaku Zasshi, 70, 1508 (1967).
101. J. T. Richardson, Wei-Chu Lu, J. Catal., 42, 275 (1976).
102. Пат. США 3442950 (1969); С. А., 71, 12780 (1969).
103. Пат. США 3347921 (1967); С. А., 68, 118224 (1967).
104. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 370.
105. Н. С. Козлов, Л. Ф. Ахметшина, Ж. общ. химии, 25, 485 (1955).
106. Яп. пат. 7414737 (1974); С. А., 81, 135685 (1974).
107. Яп. пат. 7414738 (1974); С. А., 81, 135688 (1974).
108. Яп. пат. 7429176 (1974); С. А., 82, 139624 (1975).
109. Яп. пат. 7123053 (1971); С. А., 75, 76390 (1971).
110. Яп. пат. 7123052 (1971); С. А., 75, 76391 (1971).
111. Пат. ФРГ 2003842 (1970); С. А., 73, 66245 (1970).
112. Пат. ФРГ 2026053 (1970); С. А., 74, 42125 (1971).
113. Пат. Бельгии 635927 (1964); С. А., 61, 13237 (1964).
114. Пат. США 3275567 (1966); С. А., 65, 20055 (1966).
115. Пат. ФРГ 1954274 (1970); С. А., 73, 35024 (1970).
116. Tanabe Kozo, Itoh Masayoshi, Sato Masaki, Chem. Commun., 1973, 676.
117. Itoh Masayoshi, Hattori Hideshi, Tanabe Kozo, J. Catal., 35, 225 (1974).
118. Яп. пат. 7396475 (1973); С. А., 80, 137568 (1974).
119. Watanabe Yoshihisa, Nojiri Naohiro, Nippon Kagaku Kaishi, 1974, 540.
120. Yamamoto Makoto, Takamiya Nobuo, Murai Sukenaga, Там же, 1974, 2135.

121. Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров, О. А. Лесик, Э. В. Марчевская, Ю. Б. Каган, Нефтехимия, 6, 769 (1966).
122. D. Claude, Ann. Mines, 1975, 1101.
123. Пат. США 3931298 (1976); С. А., 84, 89799 (1976).
124. Пат. США 3355490 (1967); РЖХим., 1969, 17Н149.
125. Пат. США 3364261 (1968); РЖХим., 1969, 7Н184.
126. Яп. пат. 7434677 (1974); С. А., 82, 124897 (1975).
127. Пат. США 3351661 (1967); С. А., 68, 95388 (1968).
128. T. H. Evans, A. N. Bouris, Canad. J. Technol., 29, 1 (1950).
129. A. A. Баландин, Н. П. Соколова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1543.
130. Н. С. Козлов, Г. И. Ломако, Весні АН БССР. сер. хім. науок, 1972, 83.
131. Н. С. Козлов, Г. И. Ломако, Там же, 1972, 29.
132. Н. С. Козлов, Г. И. Ломако, А. П. Зезюля, ДАН БССР, 1973, 522.
133. Г. И. Ломако, А. П. Зезюля, Весні АН БССР, сер. хім. науок, 1974, 116.
134. R. N. Shreve, G. N. Vriens, D. A. Vogel, Ind. Eng. Chem., 42, 791 (1950).
135. Яп. пат. 76101929 (1976); С. А., 86, 29469 (1977).
136. Пат. ФРГ 2348738 (1973); С. А., 81, 34125 (1974).
137. R. G. Rice, E. I. Kohn, J. Am. Chem. Soc., 77, 4052 (1955).
138. C. Ainworth, Там же, 78, 1635 (1956).
139. J. Horyna, O. Cerny, Chem. Listy, 50, 381 (1956).
140. J. Horyna, O. Cerny, Collection Czech. Communis, 21, 906 (1956).
141. J. Weichert, J. Hodrova, L. Blaha, Там же, 26, 2040 (1961).
142. J. C. Jungers, L. Sajus, Rev. Inst. Franc. petrole, 20, 1899 (1965).
143. A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Gousseman, Bull. Soc. chim. France, 6, 1366 (1964).
144. A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Gousseman, Там же, 6, 1375 (1964).
145. A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Gousseman, Там же, 7, 1584 (1964).
146. A. Le Bris, G. Lefebvre, F. Gousseman, Там же, 7, 1595 (1964).
147. H. Wilms, Methoden der organischen Chemie, Bd 11/1, Verlag, Stuttgart, 1957, S. 611.
148. E. R. Alexander, A. Misegades, J. Am. Chem. Soc., 70, 1315 (1948).
149. В. Л. Мирзоев, Ю. А. Матвеев, В. Н. Лопастинская, Тр. Хим. металлург. ин-та АН КазССР, 20, 75 (1973).
150. P. Richter, J. Pasek, Chem. Prum., 20, 426 (1970).
151. R. L. Augustine, Catal. Rev. Sci. Eng., 13, 285 (1976).
152. E. T. Burrows, B. M. Hargreaves, J. E. Page, J. S. Resuggen, F. A. Robinson, J. Chem. Soc. (London), 2, 197 (1947).
153. L. Haskelberg, J. Am. Chem. Soc., 70, 2811 (1948).
154. Yuichi Omote, Kenjiro Masuda, Jutaro Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 1339 (1967).
155. Yuichi Omote, Kenjiro Masuda, Jutaro Nakamura, Kagaku Zasshi, 70, 1343 (1967).
156. Яп. пат. 6920322 (1969); С. А., 71, 112397 (1969).
157. Яп. пат. 62217 (1962); РЖХим., 1963, 21Л37.
158. Sasaki Tadashi, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, 17, 131 (1959).
159. H. L. Bami, B. N. Iyer, P. C. Guba, Current Sci. (India), 16, 253 (1947).
160. А. М. Григоровский, Р. С. Марголина, Ж. прикл. химии, 18, 644 (1945).
161. Пат. Франции 1590871 (1970); С. А., 74, 76004 (1971).
162. Пат. ЧССР 131353 (1969); С. А., 72, 132022 (1970).
163. J. Pasek, P. Richter, Chem. Prum., 19, 63 (1969).
164. P. Richter, J. Pasek, Там же, 17, 353 (1967).
165. S. Serban, D. Goidea, I. Duldner, M. Biro, E. Dutkai, Rev. Chim., 17, 519 (1966).
166. Англ. пат. 632219 (1949); С. А., 44, 4023 (1950).
167. Авт. свид. СССР № 455944 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 52, 51.
168. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1082.
169. Пат. ГДР 12870 (1957); С. А., 53, 6080 (1959).
170. Пат. ЧССР 88273 (1959); РЖХим., 1961, 6Л77.
171. Пат. ГДР 14768 (1958); РЖХим., 1959, 75693.
172. E. Treszczanowicz, I. Jaworska, W. Kazmierowicz, Przem. Chem., 34, 36 (1955).
173. Пат. Польши 42199 (1959); С. А., 55, 4361 (1961).
174. Пат. Польши 41732 (1959); РЖХим., 1961, 6Л75.
175. Яп. пат. 7436608 (1974); С. А., 81, 77456 (1974).
176. Пат. ФРГ 2535725 (1976); С. А., 85, 62629 (1976).
177. Пат. США 3976697 (1976); С. А., 85, 73138 (1976).
178. Пат. Франции 1468354 (1967); С. А., 67, 81798 (1967).
179. Пат. ФРГ 2219475 (1973); С. А., 80, 26739 (1974).
180. Яп. пат. 7424905 (1974); С. А., 80, 145377 (1974).
181. Англ. пат. 701228 (1953); РЖХим., 1956, 8678.
182. Пат. США 2828343 (1958); РЖХим., 1960, 10287.
183. Н. С. Козлов, С. И. Козинцев, Л. В. Наумова, Т. К. Ефимова, Весні АН БССР, сер. хім. науок, 1976, 50.

184. Пат. ФРГ 1049853 (1959); РЖХим., 1960, 74363.
185. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1951, 140.
186. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, О. Л. Барановская, Там же, 1953, 91.
187. A. Bonvicini, G. Cantatore, E. Ildos, Chim. e ind. (Ital.), 47, 641 (1965).
188. J. Volf, J. Pasek, P. Krans, Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Org. Chem. Technol., 1973, С19, 27.
189. Пат. ЧССР 162257 (1976); С. А., 85, 176815 (1976).
190. Пат. США 3597439 (1971); С. А., 75, 110046 (1971).
191. И. В. Кирилюк, В. Л. Мирзоян, Д. В. Сокольский, Электрохимия, 10, 859 (1974).
192. Авт. свид. СССР № 482436 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 52, 63.
193. Muto Hiroaki, Ichikawa Flichi, Odo Keijiro, Denki Kagaku, 36, 363 (1968).
194. Яп. пат. 7019898 (1970); С. А., 73, 98470 (1970).
195. Яп. пат. 7019897 (1970); С. А., 73, 98471 (1970).
196. Yuichi Omote, Katsuya Iwase, Jutaro Nakamura, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1335 (1967).
197. А. Н. Кост, Научные доклады высш. школы, Химия и хим. техн., 1958, № 1, 125.
198. П. М. Адрор, В. Н. Яновский, В. Н. Бородин, М. И. Комендантова, Н. Н. Шенберг, Ж. орг. химии, 12, 1827 (1976).
199. M. Freifelder, W. D. Smart, G. R. Stone, J. Org. Chem., 27, 2209 (1962).
200. Д. В. Сокольский, В. Л. Мирзоян, Ю. Н. Матвеев, Тр. хим. металлург. ин-та АН КазССР, 18, 111 (1972).
201. Яп. пат. 667575 (1966); РЖХим., 1968, 4Н187.
202. Яп. пат. 683606 (1968); РЖХим., 1969, 9Н170.
203. Пат. Франции 1492098 (1967); РЖХим., 1969, 3Н154.
204. Яп. пат. 669416 (1966); РЖХим., 1968, 8Н201.
205. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, ДАН СССР, 101, 273 (1955).
206. Н. С. Козлов, С. И. Козинцев, Д. И. Буракова, Весні АН БССР, сер. хім. науки, 1974, 70.
207. Н. С. Козлов, С. И. Козинцев, Весні АН БССР, сер. хім. науки, 1975, 108.
208. Пат. ФРГ 956754 (1957); РЖХим., 1958, 44231.
209. Пат. ФРГ 2546192 (1976); С. А., 85, 33036 (1976).
210. Пат. ЧССР 154133 (1974); С. А., 82, 16401 (1975).
211. B. Dvorak, J. Pasek, Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Org. Chem. Technol., 1973, С19, 35.
212. Пат. ФРГ 2118283 (1972); С. А., 78, 29217 (1972).
213. Пат. США 3154580 (1964); РЖХим., 1966, 3Н122.
214. Пат. США 3347921 (1967); РЖХим., 1969, 16Н221.
215. Пат. ГДР 496111 (1966); С. А., 66, 18576 (1967).
216. Пат. ГДР 42124 (1965); РЖХим., 1967, 18Н166.
217. R. Mastaglio, M. Metayer, A. Bricarg, Bull. Soc. chim. France, 1950, 1045.
218. Пат. США 3187047 (1965); С. А., 63, 9873 (1965).
219. F. Randvere, Anales Farm. Bioquim., 19, 81 (1948).
220. Пат. Франции 2228484 (1974); С. А., 83, 9457 (1975).
221. D. E. Pearson, J. D. Bruton, J. Am. Chem. Soc., 73, 864 (1951).
222. M. Munk-Weinert, M. Prostenik, Arkiv Kemiju, 26, 89 (1954).
223. Пат. США 3078229 (1963); РЖХим., 1964, 19П205.
224. Пат. США 3234281 (1966); РЖХим., 1967, 15Н169.
225. Пат. США 3402201 (1968); РЖХим., 1969, 19Н197.
226. Пат. США 3271452 (1966); РЖХим., 1968, 3Н221.
227. S. I. Murahashi, T. Shimamura, I. Moritani, Chem. Commun., 1974, 931.
228. N. Yoshimura, I. Moritani, T. Shimamura, S. I. Murahashi, J. Am. Chem. Soc., 95, 3038 (1973).
229. Англ. пат. 1117332 (1968); РЖХим. 1969, 8Н155.
230. F. S. Dovell, J. Am. Chem. Soc., 87, 2767 (1965).
231. Пат. США 3275567 (1966); РЖХим., 1967, 24Л260.
232. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Л. С. Гейдыш, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1601 (и ссылки в этой работе).
233. H. Greenfield, F. S. Dovell, J. Org. Chem., 31, 3053 (1966).
234. Англ. пат. 1098236 (1968); РЖХим., 1969, 5Н133.
235. Пат. США 3384664 (1968); РЖХим., 1969, 15П196.
236. М. Е. Ряшенцева, Х. М. Миначев, О. А. Калиновский, Я. Л. Гольдфарб, Ж. орг. химии, 1, 1104 (1965).
237. F. S. Dovell, H. Greenfield, J. Org. Chem., 29, 1265 (1964).
238. Яп. пат. 6815601 (1968); РЖХим., 1969, 22Н208.
239. F. S. Dovell, H. Greenfield, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1, 179 (1962).
240. C. F. Lane, Synthesis, 1975, 135.
241. R. F. Borch, H. D. Durst, J. Am. Chem. Soc., 91, 3996 (1969).
242. R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, Там же, 93, 2897 (1971).
243. R. F. Borch, J. Org. Synth., 52, 124 (1972).

244. Пат. США 3873621 (1975); С. А., 83, 43014 (1975).
245. R. F. Borch, A. J. Hassid, J. Org. Chem., 37, 1673 (1972).
246. R. A. Crochet, C. D. Blanton, Synthesis, 1974, 55.
247. Y. Watanabe, M. Yamashita, T. Mitsudo, M. Tanaka, Y. Takegami, Tetrahedron Letters, 1974, 1879.
248. Y. Watanabe, T. Mitsudo, M. Yamashita, S. C. Shim, Y. Takegami, Chem. Letters, 1974, 1265.
249. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, Y. Takegami, Там же, 1975, 699.
250. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, Y. Takegami, Там же, 1975, 995.
251. Y. Watanabe, S. C. Shim, T. Mitsudo, M. Yamashita, Y. Takegami, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1378 (1976).
252. G. P. Boldrini, M. Panunzio, A. Umani-Ronchi, Synthesis, 1974, 733.
253. L. Marko, J. Bakos, J. Organometal. Chem., 81, 411, (1974).
254. M. Murakami, K. Suzuki, J.-W. Kang, Nippon Kagaku Zasshi, 83, 1226 (1962).
255. M. Murakami, K. Suzuki, M. Fujishige, J.-W. Kang, Там же, 85, 235 (1964).
256. M. Murakami, J.-W. Kang, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1243 (1962).
257. Яп. пат. 6321058 (1963); С. А., 60, 3093 (1964).
258. Яп. пат. 6317306 (1963); С. А., 60, 3092 (1964).
259. M. Sund, H. Dieter, R. Koberstein, J. Rasched, J. Molec. Catal., 2, 1 (1977).
260. G. N. Schrauzer, R. H. Windgassen, Nature, 214, 492 (1967).
261. М. В. Клюев, М. В. Ганеева, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2140.
262. Б. Г. Рогачев, М. Л. Хидекель, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 141 (и ссылки в этой работе).
263. M. Becker, J. Russel, Chem. Eng., 80, 42 (1973).
264. К. А. Алексеева, М. П. Высоцкий, Н. С. Имянитов, В. А. Рыбаков, ЖВХО им. Менделеева, 22, 45 (1977).
265. Б. А. Брунштейн, В. Л. Клименко, М. Л. Колесов, Е. Б. Цыркин, в сб. Гидроформилирование, «Химия», Л., 1972, стр. 240.
266. М. Л. Хидекель, В. Э. Вассерберг, ЖВХО им. Менделеева, 22, 73 (1977).

Институт химической физики АН СССР,

Москва

Ивановский государственный
университет