

Методы синтеза акролеина и его α -замещенных

Н.А.Кейко, М.Г.Воронков

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск-33, ул. Фаворского, 1, телефон (3952) 46–0245

Рассмотрены методы синтеза акролеина и его α -алкилзамещенных производных: а) каталитическим окислением пропилена, изобутилена, пропана и изобутана, пропилового и *трет*-бутилового спиртов, *трет*-бутилалканоатов, пропионового и изомасляного альдегидов, аллилового спирта и его эфиров и б) конденсацией формальдегида с алифатическими альдегидами по реакции Манниха, а также в паровой фазе над гетерогенными катализаторами. Для синтеза α -функционально замещенных α,β -непредельных альдегидов используют как общие (реакция Манниха, *ipso*-замещение α -галогена в акриловой системе, взаимодействие 1-бromo-2-этоксициклопропилития с электрофилами), так и разнообразные специальные методы. Библиография – 323 ссылки.

Оглавление

I. Введение	796
II. Методы получения акролеина и α -алкилакролеинов	796
III. Методы получения α -функционально замещенных α,β -непредельных альдегидов	804

I. Введение

Акролеин и метакролеин являются многотоннажными промышленными продуктами. Мировое производство первого из них исчисляется сотнями тысяч тонн в год. Получаемые из акролеина и метакролеина акриловая и метакриловая кислоты, а также их эфиры находят широкое применение в качестве мономеров в производстве разнообразных полимерных материалов, синтетических волокон, эмульсий, клеев и т.д. На основе акролеина разработаны промышленные методы синтеза акрилонитрила, метионина, глицерина, аллилового спирта, глутарового альдегида, β -пиколина, феромонов, пестицидов, душистых и лекарственных веществ. Высокая реакционная способность акролеина и его замещенных создает широкие возможности для его использования в тонком органическом синтезе. В последнее десятилетие ежегодно публиковалось до 300 статей и патентов, посвященных способам получения акролеина и его производных и их участию в различных синтезах. Сам акролеин применяют в качестве гербицида и альгицида для предотвращения биообрастания систем технического водоснабжения; слимицида, уничтожающего слизь в производстве бумаги; вяжущего в строительных растворах; компонента для очистки сточных вод, содержащих сероводород и циан-ион; ингредиента водозащитных составов древесины; стабилизатора, используемого при отделке текстильных материалов и

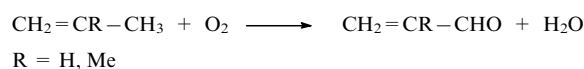
т.д. Недавно показано, что латексные микросферы на основе полиакролеина могут быть использованы в иммуноанализе. Все расширяющееся применение акролеина и его производных вызывает необходимость совершенствования известных методов и изыскания новых путей их синтеза с использованием более дешевого и доступного сырья.

В настоящее время основным промышленным методом получения акролеина и метакролеина является неполное селективное парофазное окисление пропилена и, соответственно, изобутилена на гетерогенных катализаторах. Последний систематический обзор, посвященный окислению пропилена в акролеин, охватывает литературу, опубликованную до 1981 г.¹ Обзорные статьи по другим методам получения акролеина и его производных опубликованы еще раньше.^{2–6} Это заставляет нас обратиться в настоящем обзоре к исследованиям, появившимся, в основном, за последние полтора-два десятилетия. Кроме того, в обзорной литературе практически не представлены (за исключением одной публикации авторов настоящей статьи⁷) α -функционально замещенные α,β -непредельные альдегиды, химические превращения которых весьма разнообразны и часто неожиданны. Ниже они будут рассмотрены по возможности исчерпывающе.

II. Методы получения акролеина и α -алкилакролеинов

1. Окисление пропилена и изобутилена

Парциальное парафазное окисление пропилена и изобутилена на гетерогенных катализаторах является в настоящее время основным промышленным методом получения акролеина и, соответственно, метакролеина:



Н.А.Кейко. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИриОХ РАН. Телефон: (3952) 46–0585.

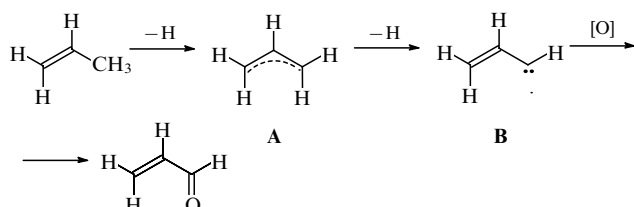
Область научных интересов: непредельные карбонильные соединения и элементоорганическая химия.

М.Г.Воронков. Академик, директор ИриОХ РАН. Область научных интересов: органическая и элементоорганическая химия.

Дата поступления 21 марта 1993 г.

Эта реакция является первой стадией многотоннажного промышленного производства акриловой и метакриловой кислот, из которых в свою очередь получают акрилаты и полиакрилаты. В существующих обзорах^{1,4-6,8-14} обобщены данные по имеющимся на 1981 г. усовершенствованиям процессов окисления пропилена и изобутилена.

Каталитическое окисление пропилена – одна из важнейших реакций аллильного окисления.¹² При аллильном окислении алкен, например пропилен, активируется за счет отщепления водорода метильной группы с образованием аллильного интермедиата **A**. Эта стадия определяет скорость всего процесса.^{12,15-18}



Образующийся далее интермедиат **B** взаимодействует с кислородом решетки катализатора, превращаясь в акролеин. Все известные катализаторы селективного окисления обладают окислительно-восстановительными свойствами. Они должны быть способны не только восстанавливаться во время образования акролеина, но и подвергаться реокислению с включением кислорода из газовой фазы в решетку катализатора в виде иона O^{2-} , в результате чего вновь происходит заполнение свободных вакансий. Одним из плодотворных путей подбора катализаторов рассматриваемого процесса стало объединение свойств оксидов различных поливалентных металлов.¹² Участие кислорода кристаллической решетки молибдата висмута или трехкомпонентного висмут-ванадий-молибденового оксидного катализатора в окислении пропилена было подтверждено экспериментально с использованием в качестве окислителя $^{18}O_2$.^{19,20}

Среди сложных оксидных катализаторов избирательного окисления пропилена в последние двадцать лет наибольшее распространение получили молибденсодержащие катализаторы.²¹⁻²⁶ Однако чисто молибденовые катализаторы используют только в исследовательских целях, например, для изучения зависимости активности от структуры поверхности²⁷ или для установления ориентации MoO_3 в слоях катализатора, влияющей на селективность реакции.^{28,29} Значительно активнее биметаллические катализаторы, которые помимо оксида молибдена содержат оксиды висмута,³⁰ кобальта³¹ или ванадия.³² Включение висмута в количестве даже нескольких десятых процента увеличивает конверсию бутилена и селективность реакции по метакролеину на десятки процентов.³³ Добавка висмута повышает эффективность окисления пропилена на $PbMoO_4$ ³⁴ или на многокомпонентных молибденовых катализаторах $Mo_{12}Bi_xFe_yTi_zNi_6Zn_3$.³⁵

Было проведено систематическое изучение окисления изобутилена на Fe-Mo-Te- и Fe-Mo-Sb-оксидных катализаторах,³⁶⁻³⁹ а также на оксидах Co-Mo-Bi-Fe.⁴⁰ На одном из образцов Fe-Mo-Te-катализатора удалось достичь практически полной конверсии олефина при окислении изобутилен-воздушной смеси, содержащей 1.8 об.% изобутилена, при 370°C. При этом селективность по метакролеину составляла 77%, а выход последнего в пересчете на пропущенный изобутилен составил 75–80%.

Однако наиболее эффективными и селективными являются многокомпонентные оксидные катализаторы, содержащие кроме молибдена и висмута добавки Co, Ni, Fe, K (см.²¹), Ni, Co, Fe, K, P, Si (см.⁴¹) и некоторых других элементов.⁴²⁻⁴³ С помощью таких катализаторов удалось добиться 93–98%-ной конверсии пропилена и 79–88%-ного выхода акролеина.^{41,44} Столь же высокие показатели были

достигнуты при окислении бутилена, однако применявшиеся катализаторы имели еще более сложный состав: Mo-Co-Fe-Bi-Tl-X-Y-Z-O, где X = V и/или Nb, Y = La и/или Ce, Z = Cs и/или Te;⁴⁵ Mo-Co-Fe-Ni-Pb-X-SmO, где X – два элемента из триады Rb, Cs, Tl;⁴⁶ Mo-Bi-M¹-M²-M³-M⁴-M⁵-ZnO, где M¹ = In, La, Ga, Al, M² = Fe или Fe и Cu, M³ = Ni и/или Co, M⁴ – несколько элементов из триады P, W, Cr (чаще W + P или W + Cr), иногда B, As, V, M⁵ – один или несколько элементов из набора Cd, Ta, Sm, Nb, Ag, Pb, Mn, Re, Sn, Ge, Mg, Ca, Ba.⁴⁷ Каждый из восьми или девяти элементов является необходимым компонентом для достижения высокой производительности. Например, последний из перечисленных катализаторов с добавкой цинка отличается повышенной селективностью и высокой стабильностью.⁴⁷

Поскольку катализаторы представляют собой многокомпонентные системы, подбор состава, обеспечивающего достижение оптимальной активности и селективности, является задачей огромной трудности.

Важную роль в промышленном производстве акролеина играет стабильность и активность катализатора. Так, например, в начале слоя катализатора, где температура оказывается повышенной из-за выделения теплоты реакции, под действием воды, присутствующей в реагирующем газе, происходит образование и испарение молибденовой кислоты.⁴⁸ Испарившийся молибден конденсируется в более холодной части реактора. Из-за этого выход метакролеина в начале слоя низкий.

Кроме молибдатов, активными катализаторами являются антимонаты,⁴⁹ теллулаты металлов и многокомпонентные системы на их основе,^{50,51} а также фосфаты типа $2Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$.¹⁷ Введение в состав последнего катализатора 0.2–0.8% Na_2O повышает количество основных центров на поверхности и приводит к превращению пропилена не в акролеин, а в 1,5-гексадиен и бензол.⁵²

Ванадиевые и титан-ванадиевые оксидные катализаторы обладают повышенной селективностью, которая зависит от присутствия нестехиометрических V-Na-соединений.^{53,54}

Отдельную группу эффективных катализаторов окисления пропилена составляют оксидные железо-оловянные¹⁶ и олово-сурьмяные катализаторы.^{27,55-58} Последние обладают особенно высокой активностью при окислении изобутилена в метакролеин.⁵⁹⁻⁶⁴ В зависимости от состава оптимальная температура, при которой достигается наибольшая активность катализатора, находится в пределах от 430 до 675°C.⁵⁹ Активность и селективность олово-сурьмяных катализаторов сильно зависят от способа их приготовления. Наиболее часто используют растворение металлов в кипящей азотной кислоте,⁶⁴ соосаждение соответствующих солей Sn и Sb с последующим прокаливанием осадков,⁴⁹ осаждение оксидов Sb на матрицу SnO_2 , смешение SnO_2 и Sb_2O_4 или Sb_6O_3 ,²⁷ распылительная сушка водной суспензии исходных оксидов с последующим прокаливанием при 800°C.⁶⁵ Полученный в последнем случае Sb-Sn-оксидный катализатор обладает большой механической прочностью и обеспечивает высокий выход метакролеина (до 85% в расчете на исходный изобутилен). Высокоактивные и селективные олово-сурьмяные катализаторы газофазного окисления изобутилена в метакролеин (выход до 72%) получают из влажной пасты смеси оксидов олова(II) и сурьмы (предпочтительно Sb_2O_3) путем ее сушки и последующего прокаливании.⁶¹ Условия получения олово-сурьмяных катализаторов настолько существенно влияют на их структуру и свойства, что способ приготовления катализатора часто оказывается более важным, чем его химический состав.⁶⁶

Катализаторы предложено сравнивать по их максимальной селективности, достигаемой при заданных конверсии изобутилена и выходе метакролеина.⁶² В соответствии с этим критерием исследованные катализаторы располагаются в ряд



Смешанный оксидный катализатор, содержащий Sn-Sb-O, при 425°C в 1.5–2 раза менее активен, чем аналогичный катализатор Mo-Bi-O, при одинаковой начальной селективности по метакролеину (80%).⁶⁷

С помощью метода термодесорбции было проведено сравнение ряда описанных в литературе катализаторов окисления пропилена в акролеин: $\text{Co}_6\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_x$, Bi_2MoO_6 , 5 ат.% Sb в SnO_2 , USb_3O_3 , BiFeMoO_x и $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_x$, Cu_2O , CoMoO_4 .⁶⁸ При этом было установлено, что возникающий из пропилен активный интермедиат может превращаться в акролеин двумя путями: взаимодействуя либо с кислородом решетки катализатора, либо с адсорбированным кислородом. Скорость селективного окисления пропилен на модифицированном молибдате кобальта определяется стадией десорбции акролеина.

В целом к началу 90-х годов сложилось устойчивое представление о том, что в селективном окислении алкенов над катализаторами состава $\text{MoO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ или $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ в основном участвуют ионы кислорода кристаллической решетки, а газообразный кислород реокисляет катализатор.^{19, 20, 34} Использование оксидов шеелитной структуры типа $\text{Pb}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ (Ф – вакансия катиона, $x = 0$ и 0.04) в качестве катализатора при электрохимическом окислении алкенов позволило определить подвижность решеточных ионов кислорода, которая хорошо коррелирует с каталитической активностью.^{20, 34} Ячейка электролизера, включающая оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Y-c-Zr), в качестве твердого электролита – $\text{P}(\text{O}_2)$, $\text{M}/\text{Y-c-Zr}/\text{M}'/\text{P}(\text{O}_2)'$, где М и М' – электроды, могла выполнять функцию кислородного насоса, в котором кислородный поток, перемещающийся через электролит, регулируется электрическим потенциалом, приложенным к электродам.^{34, 69} В условиях парциального окисления алкенов в такой системе при 450–475°C газообразный кислород, хемосорбированный на поверхности катализатора, диссоциирует на ионы, которые диффундируют в объем и затем включаются в аллильный интермедиат, образуя окисленные соединения. В то же время хемосорбированный кислород, остающийся на поверхности, ускоряет только глубокое окисление алкенов до CO и CO_2 . Представления о механизмах окисления пропилен в акролеин, существовавшие до 1976 г., подробно рассмотрены в монографии¹³ (с. 81–102 и 120–132).

Самый эффективный в 40-е годы медный катализатор окисления пропилен в акролеин используется мало. Тем не менее недавно было проведено исследование влияния реокисления и паров воды на ионообменный процесс, катализируемый цеолитами, содержащими медь(II).⁷⁰

Помимо состава катализатора и способа смешения компонентов,^{39, 71} решающее влияние на валентное состояние элементов и, следовательно, на активность катализатора имеет температура прокаливания,^{33, 50} размеры и геометрическая форма используемых частиц, а также их удельная поверхность.^{13, 33, 72}

Обычно окисление олефинов осуществляется при 250–450°C и давлении, близком к атмосферному. Чаще используют неподвижный, но иногда и псевдоожиженный слой катализатора.^{16, 57} Эффективность реакторов различных типов в процессах окисления можно оценивать методами математического моделирования.⁶⁰

Для повышения экономичности промышленных процессов при их проведении необходимо добиваться высокой конверсии олефина и большой селективности по альдегиду, чтобы исключить затраты на рециркуляцию непрореагировавшего исходного алкена. С этой целью используют избыток кислорода, превышающий концентрацию алкена в 2–20 раз.^{16, 39, 45, 46, 73} Для предотвращения перегрева катализатора и уменьшения образования продуктов глубокого окисления реагирующие газы разбавляют 10–40% паров воды,^{23, 24, 36–39, 45, 46, 74, 75} азотом,^{32, 47, 76} гелием или аргон-

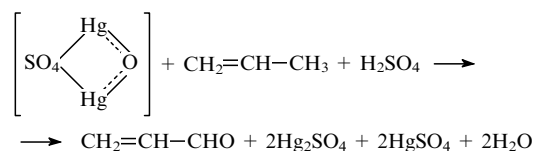
ном,⁴⁶ или инертными углеводородами, например бутеном-1.⁷³

Повышение конверсии и селективности в процессе окисления олефинов в ненасыщенные альдегиды на контакте типа $\text{Mo}_{12}\text{BiCo}_3\text{NiFeK}_{0.1}\text{O}_x$ достигается введением в катализатор инертного материала (до 75% по объему). Это способствует более равномерному распределению теплоты реакции по всему слою катализатора и достижению оптимальной скорости процесса.⁷⁴ В качестве инертных носителей используют фарфор, кварц,^{3, 39, 77} $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,³⁷ SiO_2 ,^{46, 78} «инертные» стеклянные частицы.⁷⁹ Для разбавления катализатора Fe-Sb-O применяли силиказоль, содержащий 30% SiO_2 (содержание SiO_2 в прокаленном катализаторе составляло 2, 10 или 25 вес.%).¹⁶

Среди побочных продуктов окисления низших алкенов в акролеин и метакролеин, кроме CO и CO_2 ,⁴⁶ в небольших количествах встречаются ацетон и ацетальдегид,⁵³ уксусная, акриловая и, соответственно, метакриловая кислоты.^{36, 37, 39, 46, 47} Погасить побочные процессы глубокого окисления исходных алкенов и образующихся непредельных альдегидов можно введением промоторов, например таллия,^{33, 80} или сокращением времени контакта.³⁹ Кристаллическая структура,^{27–30} фазовый состав,^{75, 81–83} и ряд других физико-химических свойств катализаторов парофазного окисления низших алкенов^{16, 84, 85} были исследованы методами ИК-, Раман-,^{51, 86} УФ-, видимой⁸⁷ и мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии,⁸⁸ а также рентгеноструктурного анализа.^{61, 88} Изучение кинетики этого процесса показало, что на многокомпонентном молибденовом катализаторе при 320°C скорость образования акролеина не зависит от парциального давления кислорода и воды и возрастает при увеличении давления пропилен.⁸⁹ Реакция окисления пропилен в акролеин на оксидном висмут-молибденовом катализаторе с добавками Ni, Co, Fe, K, P в интервале 300–390°C является автокаталитической. Водяной пар способствует побочному образованию кислот, но подавляет реакции глубокого окисления акролеина и акриловой кислоты.⁶⁴ Оптимизация каталитической композиции, содержащей оксиды Mo, Co, Fe, Bi, K, статистическим методом Фабиана позволила добиться максимальной селективности по акролеину.⁹⁰ π-Комплексы аллильного аниона с переходными металлами изучены *ab initio* методом MO.⁹¹

С помощью методов математического моделирования были разработаны технологические схемы процесса парциального окисления пропилен на многокомпонентном оксидном катализаторе.^{21, 60, 89, 90, 92}

Эффективный лабораторный жидкофазный метод окисления пропилен в акролеин (с выходом 85%) в кислом водном растворе солей ртути (предпочтительно сульфата и перхлората)⁹³ можно описать схемой:



Запатентован электрохимический процесс аллильного окисления пропилен в акролеин и акриловую кислоту.⁹⁴ При использовании в этом процессе палладиевого анода и 25%-ной фосфорной кислоты в качестве электролита высокой селективности по акролеину достичь не удалось.⁹⁵

Акролеин и метакролеин образуются также при окислении бутадиена и изопрена молекулярным кислородом в присутствии родиевого катализатора (80°C, 50 атм). Однако выход непредельных альдегидов составляет всего ~1%, так что эта реакция практического интереса не представляет.⁹⁶

2. Окисление пропана и изобутана

В 80-х годах были предприняты попытки подобрать катализатор для прямого окисления пропана кислородом в соответствующие непредельные альдегиды и кислоты.^{97–99} Наибольшая конверсия (20–30%) при селективности по оксидам C₃ 13–40% была достигнута на смешанных окисдных катализаторах, содержащих В и Р либо Мо и Те, при 500–550°C. Селективность по акролеину легированного серебром ванадомолибдата висмута превышала 60%, но конверсия пропана составила лишь 13%.¹⁰⁰

Изобутан окисляется кислородом воздуха в метакролеин при 250–450°C над восстановленным катализатором, приготовленным на основе гетерополикислот, например, H₃PMo₁₂O₄₀·30H₂O.¹⁰¹ Конверсия алкана при этом составляет 7–8%, а селективность по метакролеину и метакриловой кислоте – 12 и 48% соответственно. Синтез непредельных альдегидов из соответствующих алканов удобнее осуществлять в две стадии без промежуточного выделения интермедиатов.¹⁰² Первой стадией является дегидрирование смеси алканов (пропан, изобутан и др.) при 650°C (конверсия около 45%), а второй – окисление полученных продуктов в другом реакторе при 340°C (конверсия 82%).

3. Окисление пропанола и *трет*-бутилового спирта

Парофазное окисление пропанола кислородом воздуха в акролеин было осуществлено с использованием двухслойного катализатора.¹⁰³ В первом слое катализатора происходила дегидратация, во втором – окисление. В качестве дегидратирующего катализатора применяли BPO₄, соосаженный с SiO₂ и Al₂O₃, а также WO₃ и Al₂O₃. Второй слой содержал либо смешанные оксиды Fe-Co-Bi-P-Mo-K, Fe-Co-W-Bi-Mo-Mg и Sb-U либо смесь молибдата и фосфор-молибдата висмута. Подаваемую в реактор смесь пропанола и кислорода разбавляли инертным газом (N₂, He, CO₂) или водяным паром, процесс проводили при 350–500°C и давлениях 0.5–10 атм.

трет-Бутиловый спирт является побочным продуктом переработки бутан-бутиленовой фракции и многих других производств. Для его утилизации предложен высокоэффективный процесс непосредственного окисления спирта в метакролеин без предварительной дегидратации в изобутилен.¹⁰⁴ На окисдном катализаторе Fe-Te-Mo (1:0.85:1)³⁶ выход метакролеина составляет более 80%. Реакцию проводят при 400–420°C, объемной скорости 0.1–0.15 с^{–1} и концентрации спирта в исходной реакционной смеси 4–5 об.%. Получение метакролеина парциальным окислением *трет*-бутилового спирта имеет сходство с рассмотренным выше окислением изобутилена.^{22, 25, 26, 45, 46, 105, 106} Оба процесса проводят на одних и тех же катализаторах неполного окисления. Сравнение зависимости избирательности процессов (по метакролеину и по CO и CO₂) от степеней превращения исходного изобутилена или *трет*-бутилового спирта показало, что окисление проходит по последовательно-параллельной схеме. *трет*-Бутиловый спирт первоначально дегидратируется в изобутилен, который и превращается в метакролеин и продукты глубокого окисления.^{105, 107} Избирательность по метакролеину при окислении *трет*-бутилового спирта на Co-Mo-Bi-Fe-Sb-K-O-катализаторе несколько больше, чем при окислении изобутилена.¹⁰⁵ Как и при окислении изобутилена, исходную смесь спирта с кислородом разбавляют парами воды и азотом.^{25, 26, 105, 108–110} На современных многокомпонентных окисдных катализаторах на основе Mo-Co-Bi удается достичь выхода метакролеина 80–90% при практически полной конверсии *трет*-бутилового спирта.^{45, 46} Использование сложных каталитических композиций типа Sm₂Fe₂Bi₂X_aNi₂Z_gQ_hMo₁₂O_h, где X = K, Rb, Cs, Tl; Z = B, Co, Si, Au, Ag, Cd, Hg, V, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W, U, Tc, Re, Be, Mg,

Ca, Sr, Ba; Q = Gd, Sc, Tb, Ho, Hf, Lu, Dy, подбор носителей катализатора (SiO₂, SiC₂, Al₂O₃), парциального давления (CH₃)₃COH, O₂, N₂ и H₂O позволяют довести конверсию спирта до 92% при селективности 90%.¹¹¹ По патентным данным модифицированный катализатор Mo-Fe-Co с добавками других элементов обладает высокой устойчивостью к сжатию и истиранию, высокой каталитической активностью и долговечностью.¹¹² Диоксид кремния является наиболее распространенным носителем многокомпонентных катализаторов описываемого процесса.^{22, 108, 113} Вместо него может быть использован гранулированный активированный уголь.¹¹⁴

В отличие от описанного одnoreакторного метода, для получения метакролеина из *трет*-бутилового спирта предложено также дегидратировать последний в изобутилен над катализатором γ-Al₂O₃(90%)–SiO₂(10%) при 80°C. Полученный таким образом изобутилен далее окисляют в метакролеин. Это значительно увеличивает продолжительность жизни второго слоя катализатора, приготовленного на основе оксидной композиции Mo-Bi-Fe-Co-Cs.¹¹⁵

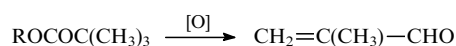
Описан способ получения метакролеина окислением *трет*-бутилового спирта и(или) его изобутилового эфира, а также изобутилена кислородсодержащими газами при 100–300°C с использованием в качестве катализаторов оксидов и галогенидов Hg, Ba, Cr, Mo, V, Mn.¹¹⁴

Предложены высокоэффективные катализаторы окисления метилового и бутилового эфиров *трет*-бутилового спирта, имеющие состав Mo_aW_bBi_cFe_dX_eY_fZ_gQ_hO_x (X = Ni и/или Co, Y – щелочной или щелочноземельный металл и/или Tl; Z = P, Te, Sb, Sn, Ce, Pb, Nb, Mn, Zn, Ge, Ga, La, In, Cd, V, Cr, U и/или Ag; Q = Si, Al, Ti, Zr). Конверсия эфиров составляет 98%, селективность по метакролеину – 82%.¹¹⁶

Побочными продуктами окисления *трет*-бутилового спирта являются уксусная и метакриловая кислоты, бутен-1 или бутен-2, бутадиен-1,3, CO, CO₂ и полимеры.^{117, 118}

4. Окисление *трет*-бутилалканоатов

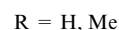
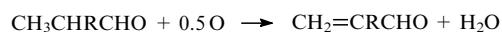
Предложен непрерывный способ получения метакролеина газофазным окислением *трет*-бутилалканоатов кислородом или воздухом над катализаторами окисления изобутилена в присутствии водяного пара.¹¹⁹



В качестве катализаторов применяют смеси оксидов Mo-Co, Mo-Bi, Mo-Fe, Mo-P, Mo-Bi-Fe-Co предпочтительно с добавками Ni, Sb, W, Te, Cs, K, Cu или их смесей. Реакцию проводят при 200–600°C и мольном соотношении кислород:эфир = (0.5 ÷ 10):1. В оптимальных условиях конверсия эфира составляет 61%, селективность по метакролеину – 88%.

5. Окислительное дегидрирование пропионового и изомасляного альдегидов

Парофазное окислительное дегидрирование пропионового и изомасляного альдегидов в акролеин и, соответственно, в метакролеин можно проводить при 280–390°C над катализаторами, содержащими Mo, P, O, а также Zn, Cu или Ag, на Al₂O₃ или Si–C.¹²⁰



Исходную смесь альдегид–воздух рекомендуется разбавлять водяным паром или азотом. При использовании смеси изобутилового альдегида, воздуха, пара и азота в

Таблица. Условия окислительного дегидрирования изомасляного альдегида (ИМА) в метакролеин

Каталитическая система	Исходные реагенты	T, °C	Выход, %	Конверсия, %	Селективность, %	Ссылки
Bi-P-Mo-O	ИМА + воздух	320	80 ^a			123
Mo-Co-O (W или W + Te)	ИМА:O ₂ :H ₂ O:N ₂ = 5:10:30:55		21			124
Mg-Cr-Fe-O ₄	ИМА:O ₂ = 1:(1.5 ÷ 3)	350		68	88	125
Zn-Cr-Fe-O ₄	ИМА:O ₂ = 1:(1.5 ÷ 3)	350		65	87	125
H ₅ Mo ₁₀ V ₂ PO ₄₀	ИМА:O ₂ :N ₂ = 4.7:12.7:82.6	288	68			126
Bi ₂ O ₃ + оксиды металлов I и II групп	ИМА + кислород решетки	450	47		65.5	127
Mo-P-Zr-V-X-X'-O (X = K, Pb, Cs или Tl; X' = Li, Na, Mg или Ca)	ИМА + воздух + вода	260 310	76.5 17	100	65.5	128
	ИМА:воздух:H ₂ O = 4:40:56	320 280	18.1 65.3	10		129
A ₂ Fe ₆ P ₄ O _x (A = Cs, Tb, Mn, U, Ag, Tl)	ИМА:O ₂ :H ₂ O = 1:3.7:26	250–600	80	100		130
H ₅ Mo ₁₀ V ₂ PO ₄₀	ИМА + воздух + азот	205–210	100	> 90		131
H ₅ Mo ₁₀ V ₂ PO ₄₀	O ₂ :ИМА = 1.23 ÷ 1.92					122
Sb ₂ O ₅	ИМА + воздух	325	81.5	20		134
Оксиды Fe-Te-Mo (1:0.85:1)	ИМА:воздух = 2.5:97.5	285		88	42	132
Оксиды Fe-Te-Mo-Mg (1:0.85:1:0.1)	ИМА:воздух = 2.5:97.5	340		100	39	132
Mo ₃ Sb ₂ Te _{0.1} O _x	ИМА:воздух = 2.5:97.5	310 420		12 53	67 40	132 132
Mo ₁₂ Sb ₂ Te _{0.2} O _x	ИМА:воздух = 2.5:97.5	385		100	41	132
Mo ₁₂ SbTe ₂ O _x	ИМА:воздух = 0.5:10	360		> 90	60	133

^a Приведен суммарный выход метакролеина с метилметакрилатом

соотношении 3.4:18.6:70:8.0 удается получить метакролеин с выходом 61.5%. Побочным продуктом реакции является соответствующая непредельная кислота.

Поскольку изомасляный альдегид, который является отходом производства 2-этилгексанола¹²¹ и побочным продуктом оксосинтеза,¹²² не находит сбыта, возникает перспектива его использования для получения полиакрилатов через метакролеин и метакриловую кислоту. Конкурентоспособность процесса окислительного дегидрирования сильно зависит от эффективности катализаторов. Наиболее эффективные каталитические системы окислительного дегидрирования изомасляного альдегида представлены в таблице.

Как видно из таблицы, катализаторы на основе гетерополиоксидов типа H_{3+x}Mo_{12-x}V_xPO₄₀ обеспечивают наиболее высокую конверсию и селективность процесса при сравнительно низкой температуре. Однако для технологического использования их следует наносить на инертные подложки. При этом должна быть решена проблема долговременной стабильности катализатора, связанная в основном с сохранением молибдена.¹³¹

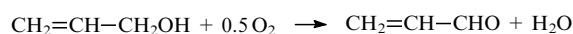
Изучение кинетики и механизма окислительного дегидрирования изомасляного альдегида^{131, 135, 136} на катализаторах Sb₂O₅ и MoO₃ импульсным методом показало, что альдегид реагирует с кислородом катализатора, образуя метакролеин. При этом поверхность катализатора восстанавливается. Молекула метакролеина также адсорбируется, а при пропуске воздуха окисляется газообразным кислородом в побочные продукты. Поверхность катализатора вновь окисляется.¹³⁵

Исследовано влияние поочередной смены состава входящих в реактор газов на селективность окислительного дегидрирования изомасляного альдегида над гетерополи-

кислотным катализатором H₅Mo₁₀V₂PO₄₀. Чередование двух газовых потоков – ИМА/N₂ и O₂/N₂ (для реокисления катализатора) – обеспечивает превращение изомасляного альдегида в метакролеин с более высокой селективностью, чем при непрерывной подаче кислорода в сравнимых условиях.¹³⁷

6. Получение акролеина из аллилового спирта и его эфиров

Акролеин и метакролеин можно получать паровым окислением аллилового спирта, аллилацетата и метилаллилацетата над гетерогенным катализатором, содержащим Pd с добавками Cu или Ag и Au при 150–200°C.^{138–140}

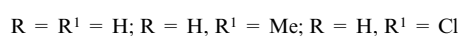
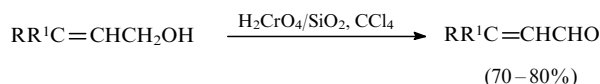


Окислением 2-металлилового спирта в присутствии катализатора A₂Fe₆Bi₆X₄Mo₆O₇, где A = Co и/или Ni; X = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, также был получен с высоким выходом метакролеин, пригодный без дальнейшей очистки для окисления в кислоту.¹⁴¹ Однако эта реакция, которой посвящено большое число исследований, не нашла широкого использования.¹⁴²

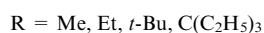
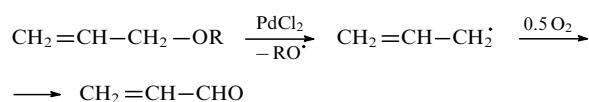
Изучен механизм окисления аллилового спирта на MoO₃, Bi₂O₃ · nMoO₃ (n = 1, 3), на многокомпонентном молибден-висмутовом оксидном¹⁵ и на серебряном¹⁴² катализаторах. В последнем случае не происходит образования π-аллильного интермедиата, как это наблюдалось в случае оксидных катализаторов, и процесс следует рассматривать как окислительное дегидрирование.

Значительно большее внимание уделялось жидкофазному окислению аллилового спирта с помощью специальных окислителей. Так, окисляя его в кислой водной среде ионами двухвалентного серебра при 20°C, можно получить акролеин с выходом 70%.¹⁴³ Окисление аллилового спирта хлоридом палладия в водном растворе при 25°C приводит к образованию акролеина и α -гидроксиацетона с выходами 30 и 15% соответственно.¹⁴⁴ Использование в этой реакции дейтерированных производных показало, что механизм реакции включает стадию переноса гидрид-иона от атома углерода, связанного с гидроксильной группой.

Удобный метод синтеза акролеина (и некоторых его производных) основан на окислении аллилового спирта (и его γ -замещенных) хромовой кислотой, адсорбированной на силикагеле.¹⁴⁵

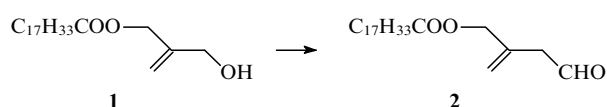


В лаборатории акролеин можно получить окислением алкилаллиловых эфиров кислородом воздуха в присутствии хлористого палладия при 50–60°C.¹⁴⁶ Методом ЭПР доказано, что в ходе этой реакции образуется промежуточный аллильный радикал.

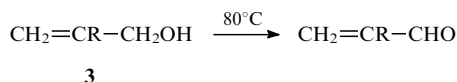


Возможно электрохимическое окисление аллилового спирта в акролеин в среде вода – ацетонитрил. Поддерживая разность потенциалов 2.3–2.6 В, удалось достичь выхода акролеина 30%.¹⁴⁷

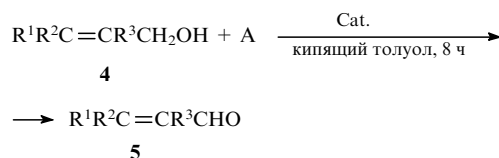
Окисление диоксидом марганца α -замещенного аллилового спирта **1** в гексане приводит к соответствующему производному метакролеина **2** с выходом 60%.¹⁴⁸



Найдена возможность получения α -(4-метилциклогексил)акролеина с выходом до 50% окислением соответствующего α -замещенного аллилового спирта **3** тетра-ацетатом свинца в неполярном растворителе.¹⁴⁹

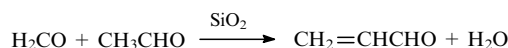


Высокоэффективное окисление аллиловых спиртов **4** в соответствующие альдегиды **5** осуществлено в присутствии комплексов бис(η^5 -циклопентадиенил)циркония(IV) Cr_2ZrH и $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{OPr-}i)_2$ (реакция Оппенауэра).^{150, 151} Реакцию проводят в кипящем толуоле в присутствии 0.02 мольного эквивалента катализатора и эквивалентного количества бензальдегида или бензофенона¹⁵ как акцепторов водорода (А). Выходы α, β -ненасыщенных продуктов составляют 75–95%.



7. Альдольно-кетоновая конденсация формальдегида с алифатическими альдегидами

Парофазная каталитическая конденсация ацетальдегида с формальдегидом была основным промышленным методом получения акролеина в 1940–1960 гг.^{5, 8}

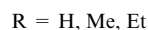
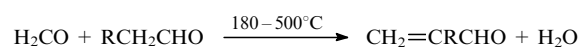


В этом процессе формальдегид (в виде 30%-ного водного раствора) и ацетальдегид в соотношении 1:1 или 2:1 пропускают над силикагелем, пропитанным NaOH ,¹⁵² Na_2SiO_3 ,¹⁵³ Li_2CO_3 ¹⁵⁴ или KOH ¹⁵⁵ при 260–320°C. Выходы акролеина составляют 75–90%.^{8, 156} Предложены и другие катализаторы: TiO_2 ,¹⁵⁵ смеси $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в различных соотношениях, в том числе и пропитанные раствором HF ,^{157, 158} фосфаты Ni , Mn , Fe , V ,¹⁵⁹ катионсодержащий диатомит.¹⁶⁰ Наиболее активным катализатором реакции оказался CsOH .¹⁶¹

Побочными продуктами рассматриваемого процесса являются ацетон, пропионовый альдегид, метилэтилкетон.^{157, 162} Для оптимизации технологического процесса конденсации CH_2O с CH_3CHO использован метод полного факторного эксперимента.¹⁶³

Изучение каталитических превращений смесей формальдегида с этанолом на фосфатах металлов и на оксидах W , Zn , Ni и Mg , нанесенных на силикагель, при 240–320°C¹⁶⁴ привело к выводу, что при этом этанол дегидрируется в ацетальдегид.

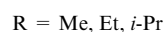
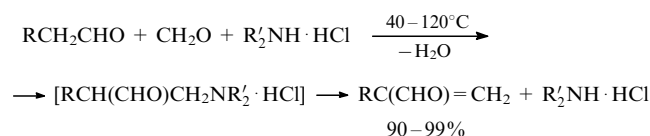
Вместо ацетальдегида в реакцию с формальдегидом могут вступать его гомологи. При этом образуются α -алкилзамещенные α, β -ненасыщенные альдегиды с выходами 88–94%.^{165–167}



Молекулярное соотношение $\text{H}_2\text{CO}:\text{RCH}_2\text{CHO}$ составляет от 6.8:0.7 до 1:20. Катализаторами могут служить смеси пентаоксидов фосфора и ванадия,¹⁶⁸ борсиликатные молекулярные сита на носителе Al_2O_3 ¹⁶⁵ и даже немодифицированный силикагель (его пропитка KOH или карбонатами щелочных металлов понижает выход α, β -ненасыщенных альдегидов).^{166, 169}

8. Конденсация формальдегида с альдегидами в присутствии аминов

Систематические исследования конденсации формальдегида с альдегидами в водной среде в присутствии эквивалентного количества солей аминов (преимущественно вторичных) позволили разработать способ получения α, β -ненасыщенных альдегидов с выходами, близкими к количественным.⁵ Промежуточным продуктом этой реакции является гидрохлорид основания Манниха:



Процесс доведен до стадии технического осуществления.^{170, 171} Позднее этот метод был использован для синтеза высших α -алкилакролеинов.^{172–179}

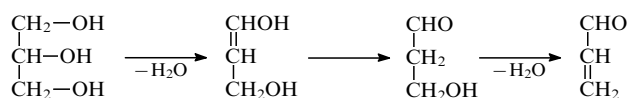
Удобным и экономичным вариантом рассматриваемого способа получения α, β -ненасыщенных альдегидов является конденсация CH_2O с RCHO в присутствии лишь каталитических количеств соли вторичного амина (10.3 и даже 0.05 мол. %).^{170, 180–182}

Судя по патентным данным, продолжительность синтезов α -алкилакролеинов в условиях реакции Манниха можно значительно сократить, осуществляя взаимодействие реагентов выше 150°C под давлением.¹⁸³

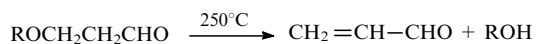
9. Каталитический парофазный термолиз глицерина, 3-алкокси- и 3-ацетоксипропаналей

Разработанный еще в прошлом веке способ получения акролеина дегидратацией глицерина, предпочтительно в присутствии KHSO_4 или других кислых катализаторов, в настоящее время признан неэкономичным. Более того, дешевле оказалось синтезировать глицерин из акролеина.¹⁰ Однако неизбежное возвращение к возобновляемым природным источникам органического сырья в связи с истощением запасов нефти и газа, по-видимому, вновь привлечет внимание к использованию глицерина, а затем, возможно, и биомассы как источников акролеина.^{184, 185} Замена KHSO_4 в качестве катализатора термической дегидратации глицерина на фосфорную кислоту позволило получать акролеин при 250°C с выходом 95%.¹⁸⁶

Недавно было изучено термическое превращение глицерина в акролеин в «суперкритической» воде, обладающей особыми свойствами.^{184, 185} Глицерин при 360°C под давлением 335 атм в присутствии NaHSO_4 превращается в акролеин и ацетальдегид. Выход акролеина достигает 70%, его образование можно представить схемой



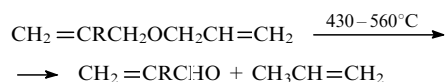
Запатентован способ получения акролеина с выходом до 87% каталитическим парофазным термолизом 3-алкоксипропаналей, являющихся побочными продуктами при получении акрилатов.^{187, 188} Эту реакцию катализируют сульфаты Al , Cu , Ca , Mn , Fe , Co , Zn или их смеси.



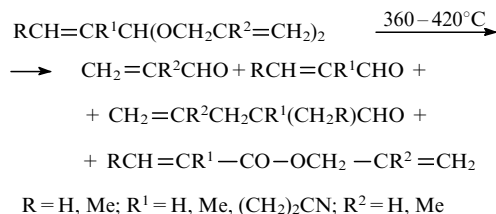
Метакролеин получали каталитическим разложением 3-ацетокси-2-метилпропанала в присутствии третичных аминов, алюмосиликатов или цеолитов.¹⁸⁹

10. Термолиз непредельных эфиров, ацеталей, ациалей и других кислородсодержащих соединений

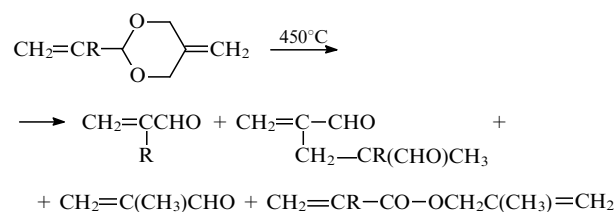
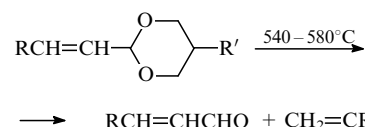
Термолиз диаллилового и аллилметаллилового эфиров приводит к образованию соответствующих альдегидов наряду с другими продуктами распада.¹⁹⁰



При $\text{R}=\text{H}$ выход составляет 88%, при $\text{R}=\text{Me}$ – 28%. α, β -Ненасыщенные альдегиды получают также при термическом распаде диаллиловых ацеталей алкеналя.^{191–193}

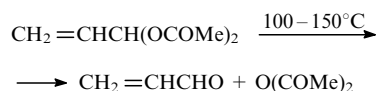


К α, β -ненасыщенным альдегидам приводит термолиз 2-(1-алкенил)-5-алкил-1,3-диоксанов¹⁹¹ и 2-(2-алкенил)-5-метил-1,3-диоксанов.^{193, 194}

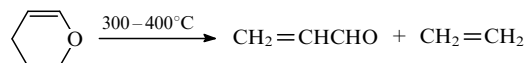


$\text{R}=\text{H, Me}$

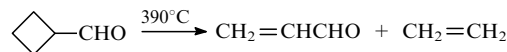
Акролеин образуется наряду с уксусным ангидридом при каталитическом термолизе 3,3-диацетоксипропена (а также 1,3-диацетоксипропана) в присутствии галогенидов Pd или Zn .¹⁹⁵ Конверсия и селективность достигают 98%.



Акролеин и метакролеин можно также получить с невысокими выходами (5–30%) при термолизе многих кислородсодержащих органических соединений. Так, например, дигидропиран над активированным углем, платинированным углем или кварцем, распадается преимущественно на акролеин и этилен.¹⁹⁶



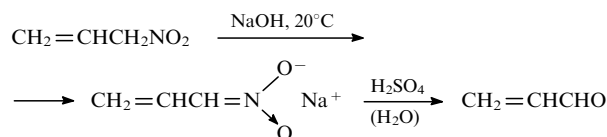
К образованию акролеина и этилена приводит также термическое разложение формилциклобутана¹⁹⁷



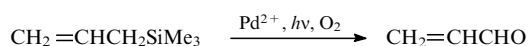
Незначительные количества акролеина и метакролеина (до 10%) выделяются при термическом разложении акрилатов,¹⁹⁸ глюкозы,¹⁹⁹ аллил- и металлилбензоатов,²⁰⁰ диорганил(2-пропенил)-N-оксидов,²⁰¹ а также при совместном термолизе метанола с 1,2-дихлорпропаном.²⁰²

11. Прочие методы получения

Оригинальный способ получения акролеина из 3-нитропропена основан на реакции Нефа.^{203, 204}

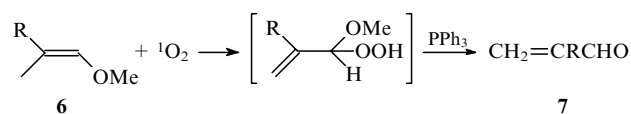


Акролеин образуется при фотохимическом окислении аллилтриметилсилана в присутствии солей Pd(II).²⁰⁵

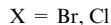
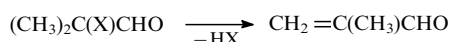


К образованию акролеина наряду с циклопропаном приводит фотохимическая реакция между алленом и озоном при 12 К.²⁰⁶

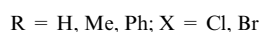
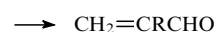
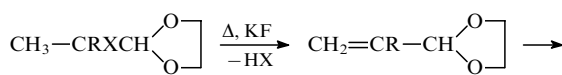
Фотоокисление *E*-формы метиловых эфиров соответствующих енолов **6** в присутствии трифенилфосфина позволило получить α -циклопропил- и α -бензилакролеины **7** с выходами 75–90%. Присоединение синглетного кислорода к *Z*-форме этих же эфиров приводит к смеси гидропероксидов, которые под действием PPh_3 превращаются не только в упомянутые выше α, β -непредельные альдегиды, но и в их изомеры *cyclo*- $\text{PrHC}=\text{CMeCHO}$ и $\text{PhCH}=\text{CMeCHO}$.^{207, 208}



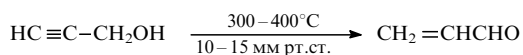
Получение α, β -непредельных альдегидов дегидрогалогенированием соответствующих насыщенных альдегидов²⁰⁹ удалось усовершенствовать, применяя в качестве акцептора галогеноводорода диметилфосфат тетраметиламмония. Использование этого реагента позволяет получать метакролеин и его β -алкилзамещенные.²¹⁰



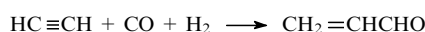
Акролеин и его α -органализамещенные производные могут быть получены дегалогенированием 2-(1-галогенорганил)-1,3-диоксоланов.²¹¹



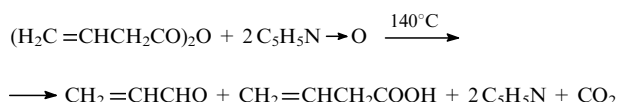
Пропаргиловый спирт изомеризуется в акролеин над оксидами Mo, W, Re, нанесенными на силикагель.^{215–217} Выходы акролеина достигают 70–90%.



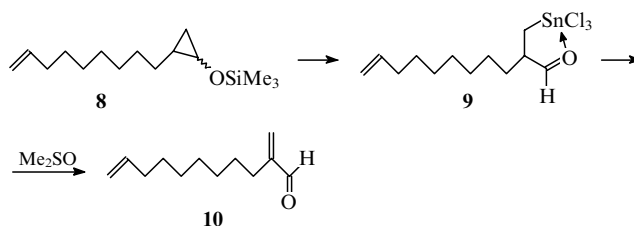
К образованию акролеина приводит и реакция гидроформилирования ацетилена, катализируемая смесью $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с поливинилпиридином.²¹⁸



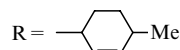
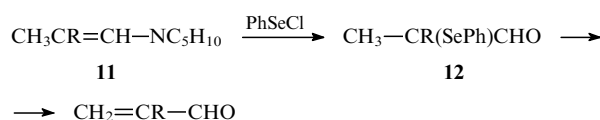
Акролеин может быть получен с выходом 81–91% при взаимодействии ангидридов винилуксусной или кротоновой кислот с *N*-оксидом пиридина.²¹⁹



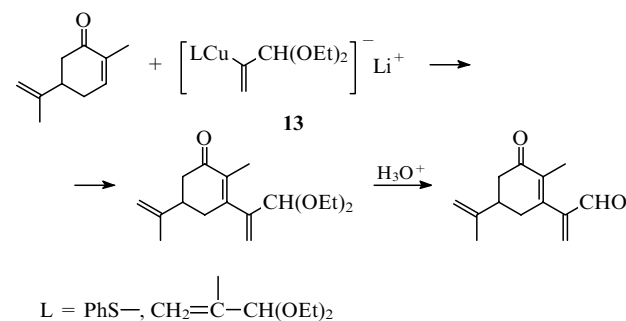
Реакция 1-(8-ноненил)-2-(триметилсилокси)циклопропана (**8**) с SnCl_4 в CH_2Cl_2 приводит к 2-трихлорстанилметил-10-ундеценалу (**9**). Обработка диметилсульфоксидом в гексане превращает его в α -(8-нонен-1-ил)акролеин (**10**).²²⁰



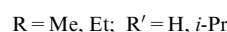
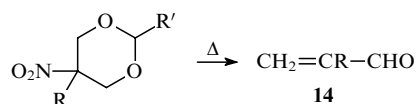
α -Алкилакролеины предложено получать реакцией замещенных енаминов **11** с фенилселенилхлоридом и последующим окислительным элиминированием α -фенилселеноальдегида **12** метаклорбензойной кислотой или периодатом натрия.²²¹



Рекомендовано использовать в качестве синтона, позволяющего вводить в органическую молекулу фрагмент акролеина, 3,3-диэтоксипропенилкупраты **13**, которые являются носителями карбонильной функции в скрытом виде.^{222, 223} Их конденсация с циклоалкенонами и последующий гидролиз образовавшегося ацетала позволяют получать с количественным выходом производные акролеина, содержащие в α -положении сложный заместитель.



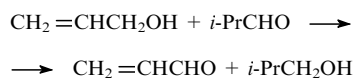
Термолиз²²⁴ 5-нитро-5-алкил-1,3-диоксанов при 390°C или их взаимодействие с полифосфорной кислотой при 160°C в присутствии медной пудры²²⁵ приводят к образованию α -алкилакролеинов **14**.



Акролеин предложено хранить и транспортировать в виде линейных или циклических ацеталей $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OR}')\text{OR}''$, где R' и R'' – алкилы C_{1-6} или $\text{R}' + \text{R}''$ – циклоалкилы $(\text{CH}_2)_{2-6}$. Из этих продуктов его можно количественно регенерировать путем гидролиза в присутствии перфторированной ионообменной смолы.²²⁶

Недавно описано получение акролеина реакцией «спиртово-альдегидного» обмена, катализируемой микробной

альдегидной дисмутазой из *Pseudomonas putida*.²²⁷ Эквимольная смесь аллилового спирта и изомасляного альдегида при 30°C за один час на 69% превращается в акролеин и изобутиловый спирт:

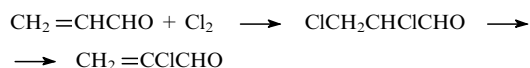


Из сахарного тростника выделены микроорганизмы *Coryne bacterium*, трансформирующие глицерин в акролеин.²²⁸ Предполагается, что именно акролеином, который является продуктом жизнедеятельности этого микроорганизма, обусловлен запах, иногда появляющийся в роме.

III. Методы получения α -функционально замещенных α,β -непредельных альдегидов

1. α -Галогенакролеины

Эффективный метод синтеза 2-хлорпропеналя основан на дегидрохлорировании 2,3-дихлорпропеналя, который в свою очередь получают хлорированием акролеина.

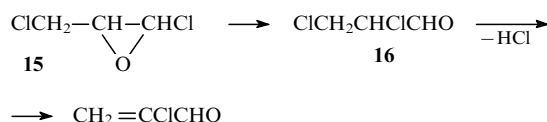


Отщепление хлористого водорода можно осуществить термическим способом, пропуская смесь паров акролеина, хлора и азота через кварцевую трубку при 75–200°C. Максимальный выход α -хлоракролеина (91%) достигается при соотношении акролеин:хлор, равном 1:1.7, и времени контакта 3 с.^{229, 230}

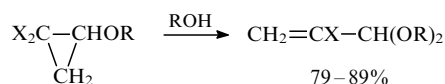
Более распространено жидкофазное дегидрохлорирование 2,3-дихлорпропеналя при 0–5°C^{231, 232} или при 20°C.^{233, 234} В качестве акцептора HCl обычно используют диэтиламин. Выход α -хлоракролеина достигает 80%.

Аналогичным путем получают α -бромакролеин: бромированием акролеина и последующим дегидробромированием 2,3-дибромпропеналя.^{233, 235, 236} Выход α -бромакролеина заметно ниже (45–68%).

1,3-Дихлор-1,2-эпоксипропан (**15**) при 200°C превращается в α -хлоракролеин с выходом 23%.²³⁷ Изомеризация 1,3-дихлор-1,2-эпоксипропана в 2,3-дихлорпропеналь (**16**) и его последующее дегидрохлорирование в α -хлоракролеин в водном тетрагидрофуране в присутствии фосфатного буфера протекает уже при 37°C.²³⁸

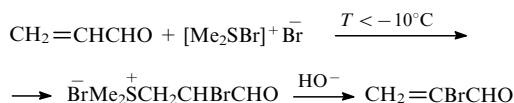


Для получения ацеталей 2-галогенпропеналей широко используют этанолиз 1,1-дигалоген-2-алкоксициклопропанов в присутствии оснований (K_2CO_3 , NaOR).^{239–241} Последующий гидролиз ацеталей позволяет получить чистый α -галогенакролеин.²⁴⁰



X = Cl, Br, F; R = Et, Bu

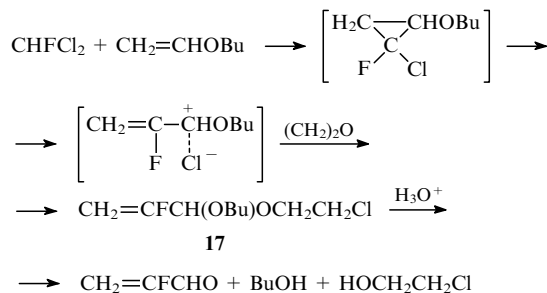
Взаимодействие бромид бромдиметилсульфония с акролеином представляет собой исключительно простой и элегантный метод синтеза α -бромакролеина с хорошим выходом:²⁴²



Следует учитывать, что α -хлор- и α -бромакролеины являются сильными мутагенами прямого действия.^{243, 244} Последний идентифицирован в организме как метаболит некоторых бытовых препаратов, например фумиганта 1,2-дибром-3-хлорпропана, пламягасителя трис(2,3-дибромпропил)фосфата.^{243, 245}

Следы α -хлоракролеина образуются при хлорировании гуминовых кислот.²⁴⁶ Полагают, что это вызывает мутагенную активность хлорированной питьевой воды. α -Хлоракролеин получается при действии дегидрогеназы на 2-хлораллиловый спирт.²⁴⁷ Он также образуется в результате воздействия печеночной микросомной монооксигеназы или *m*-хлорпербензойной кислоты на канцерогенный гербицид *S*-2,3-дихлораллилдиизопропилтиокарбамат (диаллат).^{231, 248, 249} К α -хлоракролеину приводит также фотохимическое разложение диаллата.²⁵⁰

α -Фторакролеин, подобно другим α -галогенакролеинам, впервые был получен раскрытием цикла 1,1-дифтор-2-алкоксициклопропанов.²³⁹ Модифицированный вариант этого метода представляет собой непрерывный процесс, идущий в одном реакторе (автоклаве), включая образование фторхлоркарбена *in situ*.²⁵¹ С этой целью смесь фтордихлорметана, винилбутилового эфира, оксида этилена и бромид тетраэтиламмония нагревают при 150°C.



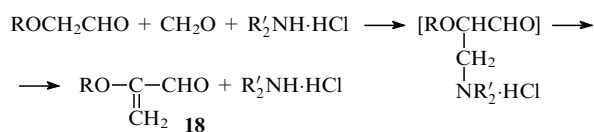
Образовавшийся ацеталь **17** гидролизуют 5%-ной H_2SO_4 , в результате чего образуется α -фторакролеин (выход 41%). Это слезоточивое вещество быстро полимеризуется при хранении (в отсутствие гидрохинона) и взрывается при проведении элементного анализа в процессе сжигания. При попытке синтеза более одного моля α -фторакролеина давление в автоклаве внезапно резко возрастает с 20 до 300 атм, что делает этот метод слишком опасным.²⁵² Поэтому предложено проводить синтез α -фторакролеина в два этапа, используя мягкие условия межфазного катализа.^{252–255} Выход достигает 53% в расчете на исходный винилбутиловый эфир. Данный метод может быть использован в крупных масштабах (для синтеза до 200 молей α -фторакролеина).

3-Алкилзамещенные 2-галоген-2-алкенали также легко получают циклопропанированием соответствующих эфиров енолов в условиях межфазного катализа^{256, 257} или в присутствии бутилата калия²⁵⁸ с последующим стереоселективным раскрытием кольца образовавшихся циклопропанов.

2. α -Органилокси- и α -ацетоксиакролеины

Впервые α -алкокси- и α -феноксиакролеины были получены аминотилированием соответствующих органилокси-

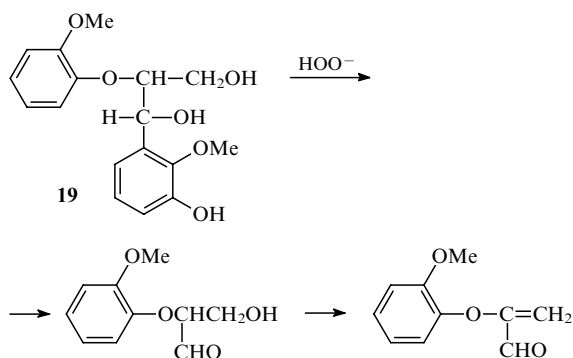
ацетальдегидов с последующим разложением гидрохлорида основания Манниха.^{259–262}



R = Me (**а**), Et (**б**), Pr (**в**), Bu (**г**), Ph (**д**),
2-MeOC₆H₄ (**е**), PhCH₂ (**ж**)

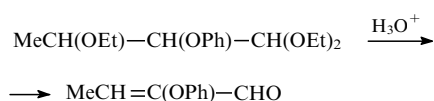
При оптимальных условиях (эквивалентное соотношение реагентов, 60°C, pH 7–7.1, 1.5–2 ч) выходы акролеинов достигают 66–78%.

Впоследствии этот удобный способ получения α-алкокси(фенокси)акролеинов с использованием реакции Манниха неоднократно применялся.^{263–267} Так, например, из 2-(2'-метоксифенокси)ацетальдегида и формальдегида этим способом был получен α-гваякоксиакролеин.²⁶⁷ Последний является также промежуточным продуктом окисления пероксидом водорода гваяцилглицерил-β-гваяцилового эфира (**19**) – наиболее часто встречающегося структурного фрагмента лигнина – в техническом процессе пероксидного отбеливания.^{267, 268}



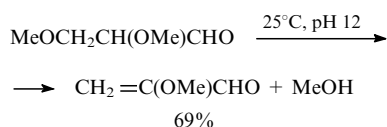
Подобно ароксиакролеинам, α-бензилоксиакролеин **18ж** можно получить аминотетилированием бензилоксиэтанала.²⁶⁵

2-Фенилоксибутеналь образуется из диэтилацетала 2-фенокси-3-этоксипропанала в результате кислотного гидролиза, сопровождающегося отщеплением этанола.²⁶⁹



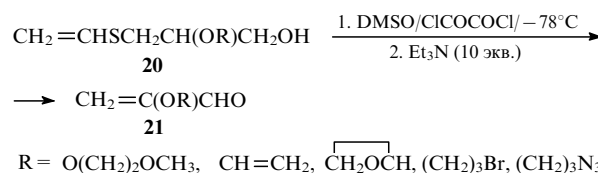
Однако для получения α-этоксикротонового альдегида этот путь не годится, по-видимому, из-за гидролитической неустойчивости этого соединения в кислой среде.

2-Метоксипропеналь был синтезирован с выходом 69% β-элиминированием метанола из 2,3-диметоксипропанала в щелочной среде.^{270, 271}

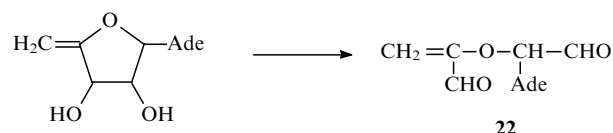


Рассмотрены кинетика и предполагаемый механизм этой реакции.²⁷²

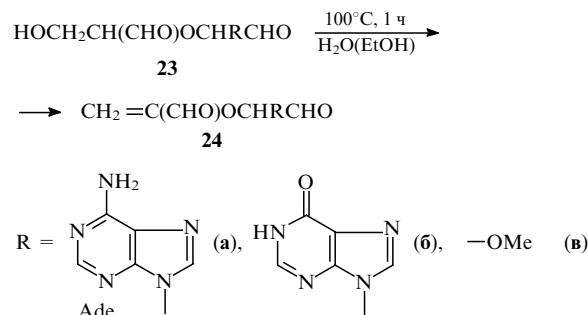
Функционализированные α-алкоксиакролеины **21** получают из 3-винилтио-2-алкоксипропанолов **20** мягким окислением по Сверну с последующим элиминированием винилтиола.²⁷³



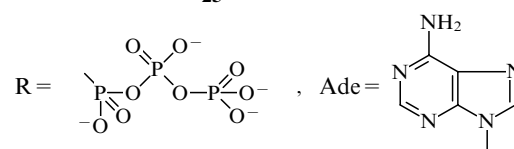
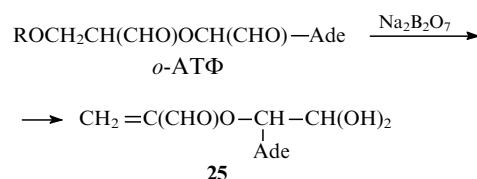
Некоторые α-органилоксиакролеины, содержащие функционально замещенный органический радикал, играют определенную роль в биохимических превращениях. К их числу относится α-органилокси-α,β-непредельный альдегид **22** – первый представитель группы так называемых нуклеозидных диальдегидов. Он получен периодатным окислением 9-(5-деокси-*b*-D-эритро-пент-4-енофуранозил)аденина.²⁷⁴



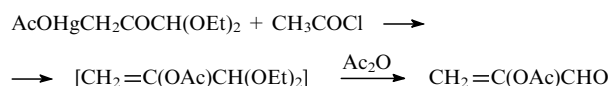
Пуринсодержащие α-органилоксиакролеины **24а,б** легко образуются при нагревании до 100°C нуклеозидных диальдегидов **23а,б**.²⁷⁵



Эту реакцию впервые наблюдали при проведении ферментативных исследований с участием аденозиндеаминазы. Пуриновое кольцо не играет существенной роли в описанном процессе, элиминирование легко протекает и в случае альдегида **23в**, что подтверждено УФ-спектроскопическими данными. Окисленный периодатом аденозинтрифосфат (*o*-АТФ) при 20°C и pH 7 медленно образует в результате β-элиминирования трифосфатной группы аденинсодержащий β,β-дигидроксиэтоксикаролеин **25**.²⁷⁶

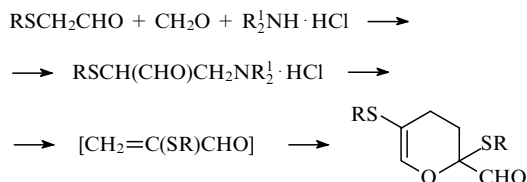


α-Ацетоксиакролеин синтезирован ацетилированием диэтилацетала ацетоксимеркурметилглиоксала.²⁷⁷ Реакция сопровождается образованием ряда побочных продуктов, главным из которых является полуацеталь ацетометилглиоксала.



3. α -Органилтио- и α -органилселеноакролены

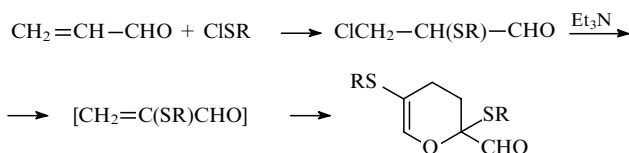
Попытки получить α -органилтиоакролеины реакцией Манниха (по аналогии с α -алкоксиакролеинами) привели к выделению их циклических димеров – 2-формил-2,5-диалкилтио-2,3-дигидро-4Н-пиранов (выход 31–61%).^{278–280}



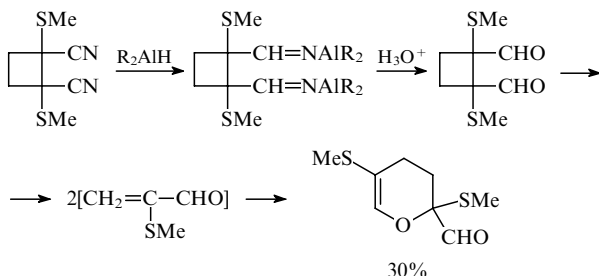
R = Me, Et, Pr, Bu, *i*-Bu, *t*-Am, C₆H₁₃; R' = Et, Me.

Исследование этого процесса методом ПМР при 6–10°C позволило обнаружить промежуточное образование мономерного α -алкилтиоакролеина.²⁸¹

Крайняя неустойчивость α -алкилтиоакролеинов была подтверждена при попытке получить их взаимодействием алкилсульфенилхлоридов с акролеином.²⁸² Образующиеся лабильные алкилтиохлорпропанами при дегидрохлорировании триэтиламинном при –15°C дают лишь димеры α -алкилтиоакролеинов с выходом около 50%.

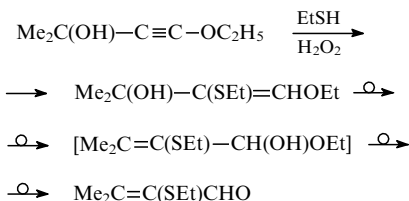


Циклический димер α -метилтиоакролеина получен из 1,2-бис(метилтио)-1,2-дицианоциклобутана.²⁸³

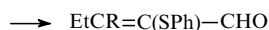
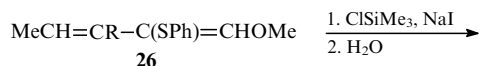


R = *i*-Bu

В отличие от α -алкилтиоакролеинов их β -алкилзамещенные существуют в мономерной форме. Так, β,β -диметил- α -этилтиоакролеин был получен из диметил(этоксиэтинил)-карбинола путем проведения последовательных реакций тиолирования, перегруппировки и отщепления спирта по схеме²⁸⁴



Для синтеза β -алкил- α -фенилтиоакролеинов были использованы специально синтезированные диены **26**.²⁸⁵

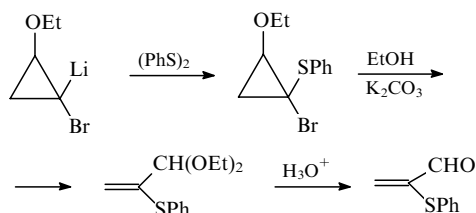


R = H, Me

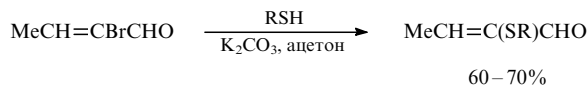
Описан также синтез 2-фенилтио-2-алкеналей с выходом 65% дегидрохлорированием α -фенилтио- α -хлоральдегидов.²⁸⁶



Сообщается о возможности получения α -фенилтиоакролеина действием дифенилдисульфида на 1-бromo-2-этоксиклопропилитий с последующей трансформацией продукта реакции по универсальной для синтеза 2-замещенных алкеналей схеме²⁴⁰



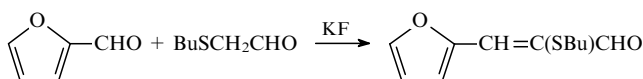
Для получения β -алкилзамещенных α -органилтиоакролеинов также можно использовать *ipso*-замещение галогена в винилгалогенидах, активированных геминальной альдегидной группой.^{287, 288}



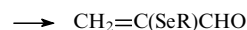
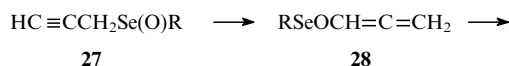
60–70%

R = Bu, Ph

Использование альдольно-кетоновой конденсации бутилтиоуксусного альдегида с фурфуролом в присутствии KF с добавкой тетраэтоксисилана позволило получить 2-бутилтио-3-(2'-фурил)пропеналь с выходом 60%.²⁸⁹



При изомеризации фенилпропаргилселеноксида **27а** в хлористом метиле при –31°C впервые наблюдалось образование неустойчивого при комнатной температуре α -фенилселеноакролеина **29а**.^{290–292}

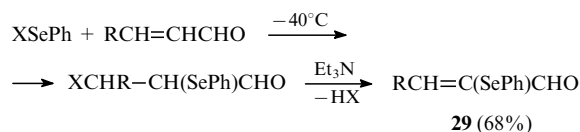


29

R = Ph (**a**), *m*-F₃CC₆H₄ (**б**), *o*-O₂NC₆H₄ (**в**)

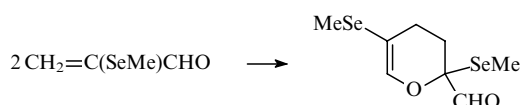
Трифторметильный аналог **27б** перегруппировывается в 1.6 раза быстрее, чем селеноксид **27а**. В обоих случаях промежуточный продукт реакции не был обнаружен. Существование интермедиата алленольной структуры **28в** образующегося при изомеризации 2-нитрофенилпропаргилселеноксида **27в** доказано методами ПМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Аллен **28в** идентифицирован при –45°C, выше –10°C он перегруппировывается в альдегид **29в**.

Позднее α -фенилселеноалкены были получены с выходом 68% галогенселенированием соответствующих непредельных альдегидов с последующим элиминированием галогеноводородов триэтиламин.^{293, 294}

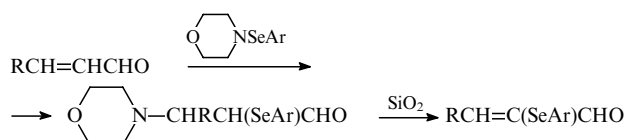


R = H (**a**), Me (**b**); X = Br, Cl

В отличие от нестойкого α -фенилселеноакролеина **29a**, его гомолог **29b** удается перегнать в вакууме. Для получения α -метилселеноакролеина по схеме, аналогичной приведенной выше, стадию дегидрогалогенирования осуществляли при -40°C , однако ожидаемый альдегид очень быстро и полностью циклодимеризовался (при 20°C за 20 мин). Он был охарактеризован лишь методом ЯМР.^{294, 295}

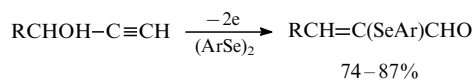


Хорошими α -селенирующими агентами для α,β -ненасыщенных альдегидов являются N-арилселеноморфолины.^{296, 297}



R = H, Me, Pr, MeCH=CH, Ph;
Ar = Ph, 4-ClC₆H₄

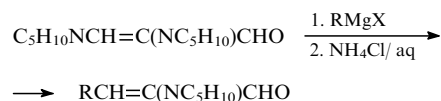
Одностадийный метод синтеза α -арилселено- α,β -ненасыщенных альдегидов основан на электрохимическом окислении 3-гидроксиалкинов в присутствии диарилдиселенидов.^{298, 299}



R = Me, Et, Am, Ph

4. α -Диалкиламиноакролеины и их гомологи

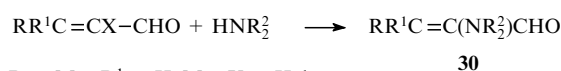
β -Алкилзамещенные α -пиперидиноакролеины впервые были синтезированы действием реактивов Гриньяра на α -пиперидино- β -диалкиламиноакролеины.³⁰⁰



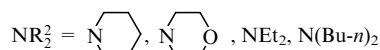
R = Me, Et, Pr, Bu

Хотя выходы конечных продуктов довольно высоки (60–80%), исходные диаминоакролеины удается получить формилированием соответствующих диаминоэтиленов лишь с выходом 10–30%.

В дальнейшем для синтеза 2-диалкиламино-2-алкеналей использовали реакцию *ipso*-замещения атома галогена в 2-галоген-2-алкеналях.^{301–304} Взаимодействие протекает уже при комнатной температуре, причем продукты замещения **30** образуются в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров.

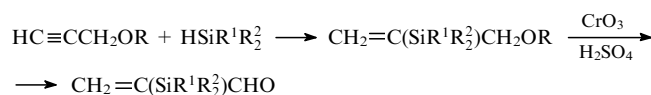


R = Me; R¹ = H, Me; X = Hal



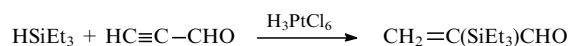
5. Кремнийорганические производные акролеина

α -Триалкилсилилакролеины (в смеси с β -изомерами) образуются при окислении хромовым ангидридом продукта гидросилилирования пропаргильного спирта или его триметилсилильного эфира триалкилсиланами.^{305, 306}

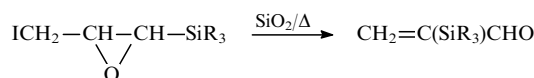


R = H, SiMe₃; R¹, R² = Me, Et

Смесь α - и β -триэтилсилилакролеинов получается также при гидросилилировании пропиналя,³⁰⁷ выходы α - и β -аддуктов составляют 28 и 26% соответственно.

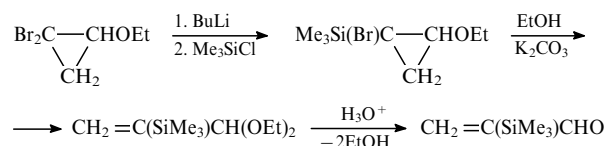


α -Триизопропилсилилакролеин образуется с незначительным выходом из 2-йодметил-3-триизопропилсилоксана наряду с 3-йод-2-триизопропилсилпропаналем.³⁰⁸

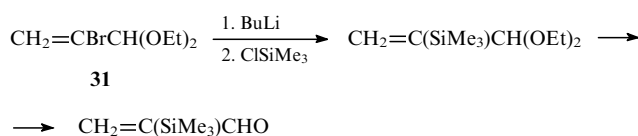


R = *i*-Pr

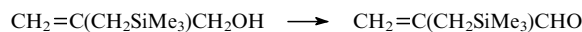
α -Триметилсилилакролеин был синтезирован с выходом 80% из 1,1-дибром-2-этоксиклопропана по схеме^{240, 309}



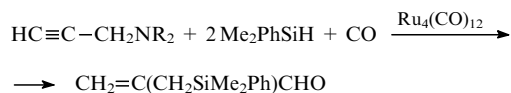
Наиболее удобный метод получения α -триметилсилилакролеина основан на реакции 2-бром-3,3-диэтоксипропена (**31**) с бутиллитием и последующем взаимодействии с триметилхлорсиланом.³¹⁰ Снятие ацетальной защиты в кислом водно-ацетоновом растворе приводит к получению из исходного ацетала **31** α -триметилсилилакролеина с выходом 73%.



α -Триметилсилилметакролеин получен окислением α -триметилсилилметаллилового спирта оксалилхлоридом в среде ДМСО³¹¹ (ср. также³¹²).

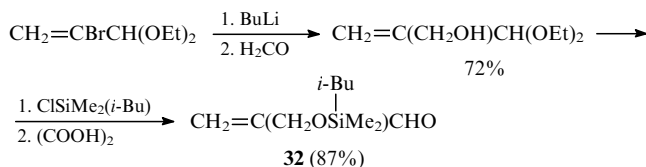


Взаимодействием диорганилпропаргиламинов с двукратным избытком диметилфенилсилана и монооксидом углерода в присутствии карбонила рутения удалось получить 2-диметилфенилсилилметил-2-пропеналь с выходом до 94%.³¹³

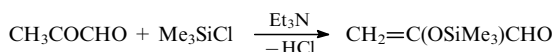


R = Me, CH₂Ph

α -(*трет*-Бутилдиметилсилоксиметил)акролеин (**32**) был синтезирован из акролеина по схеме³¹⁴

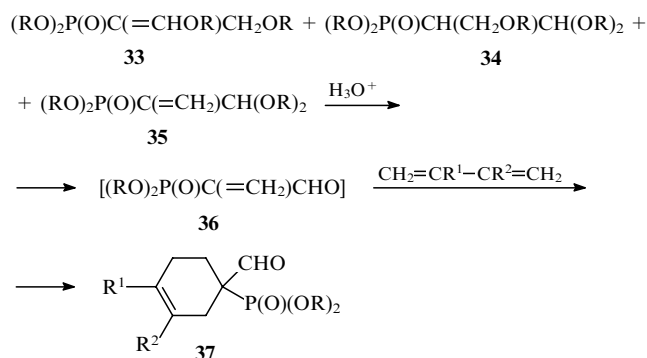


Взаимодействие метилглиоксала с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина приводит к α -триметилсилоксиакролеину.³¹⁵



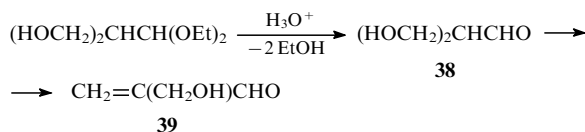
6. Диалкилфосфonatoакролеины

α -Диалкилфосфonatoакролеины **36** удалось синтезировать гидролизом смеси соответствующих фосфорорганических производных **33–35**, полученных, в свою очередь, фосфорилированием алкилаллиловых эфиров пятихлористым фосфором.³¹⁶ Неустойчивые индивидуальные α -фосфорилированные акролеины **36** не выделены, а идентифицированы в виде продуктов диенового синтеза **37**.

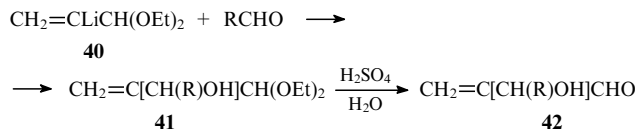


7. Кислородные и сернистые производные α -алкилакролеинов

Гидролиз диэтилацетата 3-гидрокси-2-гидроксиметилпропаналя приводит к выделению свободного альдегида **38**, который в присутствии оснований легко дегидратируется в α -гидроксиметилакролеин **39**.³¹⁷

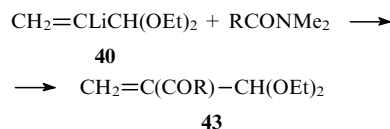


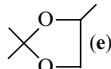
Изящный метод синтеза α -гидроксиалкилакролеинов **42** основан на конденсации литийорганического производного диэтилацетата α -бромакролеина **40** с различными альдегидами при низкой температуре. Последующее осторожное снятие ацетальной защиты в ацеталах **41** приводит к получению α -гидроксиалкилакролеинов с выходом 95%.³¹⁸



R = Me, Et, Am, Ph

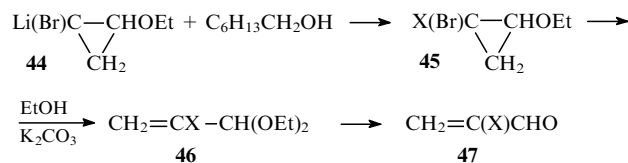
Одностадийное алкилкарбонилирование 3,3-диэтокси-2-литийпропена **40** диметилформамидом или диметиламидами других карбоновых кислот позволяет получить α -диэтоксиметилакролеин **43а** или диэтилацетали α -алкилкарбонилалкилакролеинов с выходами 20–70%.³¹⁹



R = H (**a**), Me (**b**), *i*-Bu (**в**), Am (**г**), Ph (**д**),  (**e**)

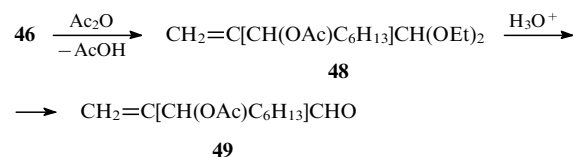
К сожалению, гидролиз последних в соответствующие акролеины не был осуществлен.

Реакция 1-бromo-2-этоксциклопропилития (**44**) (синтетического эквивалента 2-литийпропеналя) с гептанолом приводит к интермедиату **45**, взаимодействие которого со спиртом при нагревании в присутствии K₂CO₃ позволяет получить диэтилацеталь α -(1-гидрокси)гептилакролеина (**46**). Гидролиз последнего приводит к соответствующему альдегиду **47** (выход 77%).^{240, 309}

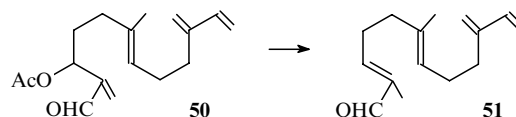


X = -CH(OH)C₆H₁₃

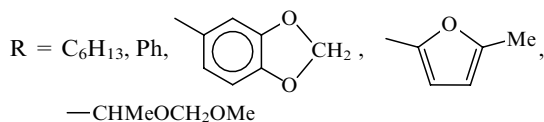
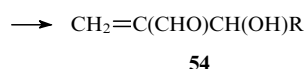
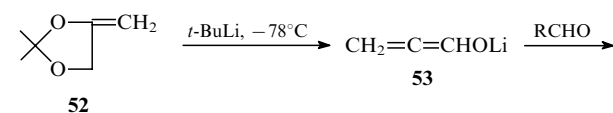
Ацетилированием ацетала **46** с последующим гидролизом образовавшегося ацетала **48** был синтезирован альдегид **49**.



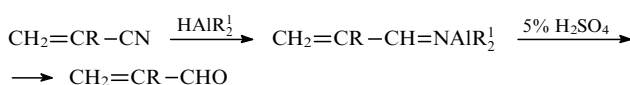
Разработанный метод получения α -замещенных акролеинов был использован в синтезе β -синенсаля (**51**), определяющего вкус и запах масла китайских апельсинов.³⁰⁹ Исходный триеновый альдегид **50** получали аналогично альдегиду **49**, исходя из 4-метил-8-метил-4,9-децидиенала:



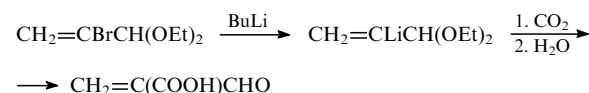
Разнообразные α -гидроксиалкилакролеины **54** можно синтезировать с выходом 65–77% путем присоединения к альдегидам такого нуклеофила, как алленоксилитий **53** (эквивалент 2-литийпропеналя), получаемого из 2,2-диметил-4-метил-1,3-диоксолана (**52**).³²⁰



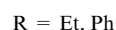
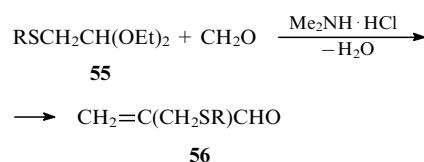
При взаимодействии α-(метоксиметоксиэтил)акрилонитрила с гидридом диизопропилалюминия в толуоле образуется соответствующий α-замещенный акролеин с выходом 73%.³²¹



α-Карбоксиакролеин получали из диэтилацетата α-бром-акролеина путем последовательной обработки бутиллитием, диоксидом углерода и водой.³²²



β-Алкилтиоацетаты **55** превращаются в анилы **56** при обработке формалином и гидрохлоридом диметил-амин.^{179, 323}



Литература

- Т.Г.Алхазов, К.Ю.Аджамов, А.К.Ханмамедова. *Успехи химии*, **51**, 950 (1982)
- В.Р.Geyer. In *Acrolein* (Ed. C.W.Smith). Wiley, New York; London, 1962. P.4
- Н.Раuch-Puntigam, Т.Volker. *Acryl- und Metacrylverbindungen*. Springer Verlag, Berlin, 1967
- W.M.Weigert, Н.Насchke. *Chem.-Ztg*, **98**, 61 (1974)
- Г.С.Миронов, М.И.Фарберов. *Успехи химии*, **33**, 649 (1964)
- W.M.Weigert, Н.Насchke. *Encycl. Chem. Process. Des.*, 382 (1976)
- Н.А.Кейко, М.Г.Воронков *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **36**, 468 (1991)
- Ф.Андреас, К.Греббе. В кн. *Химия и технология пропилена*. Химия, Ленинград, 1973. С.61
- К.И.Гробова, В.А.Селякова. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **14**, 281 (1969)
- М.Д.Навалихина, В.Зиновьева. *Хим. пром-сть*, 249 (1976)
- Р.К.Grasselli, J.D.Burrington. *Chem. Ind.*, **5**, 17 (1981); *Chem. Abstr.*, **98**, 162757t (1983)
- Р.К.Grasselli, J.D.Burrington. *Adv. Catal.*, **30**, 133 (1981)
- Л.Я.Марголис. *Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах*. Химия, Москва, 1977
- Н.Arzoumanian, J.Metzger. *Synthesis*, 527 (1971)
- J.D.Burrington, C.T.Kartisek, R.K.Grasselli. *J. Catal.*, **63**, 235 (1980)
- U.Illgen, J.Scheve, R.Feldhaus, K.Anders. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 203 (1982)
- Subagio, M.Blanchard, D.Vanhove. *J. Chem. Res. (S)*, 252 (1982)
- T.Ono, M.Kiryu, M.Komiyama, R.L.Kuczkowski. *J. Catal.*, **127**, 698 (1991); *РЖХим.*, 12Б4443 (1991)
- G.W.Keulks. *J. Catal.*, **19**, 232 (1970)
- W.Ueda, K.Asakawa, Ch.-L.Chen, Y.Moro-oka, T.Ikawa. *J. Catal.*, **101**, 360 (1986)
- J.Svachula, J.Tichy, J.Machek. *Chem. Prum.*, **35**, 128 (1985)
- Пат. 59-31727 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 50772 (1987)
- А.с. 789493 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 96 (1980)
- А.с. 789494 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 97 (1980)
- Пат. 58-213726 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 141175 (1984)
- Пат. 58-213729 Япония; *Chem. Abstr.*, **100**, 141174 (1984)
- J.C.Volta, P.Bussiere, G.Coudurier, J.M.Herrmann, D.S.Veddrine. *Appl. Catal.*, **16**, 315 (1985)
- J.C.Volta, B.Moraweck. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 338 (1980)
- J.C.Volta. *Synth. Mater.*, **4**, 319 (1982)
- F.Theobald, A.Laarif, A.W.Hewat. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 653 (1985); *Chem. Abstr.*, **103**, 93551 (1985)
- I.I.Zakharov, G.Ya.Popova, T.V.Andrushevich. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 367 (1982)
- Пат. 89157930 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 233872 (1989)
- S.Nakamura, H.Ichihashi. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 755 (1981)
- T.Hayakawa, T.Tsunoda, H.Orita, T.Kameyama, M.Ueda, K.Fukuda, K.Takehira. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1593 (1988)
- T.Shiraishi, S.Kishiwada, S.Shimizu, H.Ichihashi. *Niihama Kogyo Koto Senmon Gakko Kiyo, Rikogaku-hen.*, **21**, 33 (1985); *Chem. Abstr.*, **103**, 93542 (1985)
- В.М.Жизневский, Е.В.Федевич, Д.К.Толопоко. *Журн. прикл. химии*, **44**, 846 (1971)
- В.М.Жизневский, Э.Двончова, В.А.Кожарский. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1810 (1987)
- В.М.Жизневский, Э.Двончова, В.А.Кожарский. *Журн. физ. химии*, **61**, 2194 (1987)
- Е.В.Федевич, В.В.Крылова, В.М.Жизневский. *Хим. пром-сть*, 335 (1980)
- А.А.Фирсова, М.Ю.Кутырев, Г.А.Воробьева, Л.Я.Марголис. *Докл. АН СССР*, **263**, 147 (1982)
- Пат. 2909597 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **94**, 102833 (1981)
- Пат. 3740271 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **111**, 174820 (1989)
- Заявка 225443 Япония; *РЖХим.*, 6Н25П (1991)
- Пат. 3006894 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **94**, 47989 (1981)
- Пат. 4250339 США; *РЖХим.*, 20Н34П (1981)
- Пат. 4258217 США; *РЖХим.*, 22Н37П (1981)
- Пат. 2338111 ФРГ; *РЖХим.*, 23Н107 (1975)
- J.Buiten. *J. Catal.*, **10**, 188 (1968)
- Пат. 115646 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 28031 (1985)
- В.М.Жизневский, Л.И.Иванык, Л.Ф.Якубовская. *Катализ и катализаторы (Киев)*, **23**, 34 (1985)
- P.Forzatti, F.Trifiro, P.L.Villa. *J. Catal.*, **55**, 52 (1978)
- D.Vanhove, Subagio, M.Blanchard. *J. Chem. Res. (S)*, 176 (1980)
- C.Martiu, V.Rives. *J. Mol. Catal.*, **48**, 381 (1988)
- T.Tanaka, Y.Nishimura, S.Kavasaki. *J. Catal.*, **118**, 327 (1989)
- P.L.Silveston, M.Forrisier. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **24**, 320 (1986); *РЖХим.*, 20Н43 (1985)
- F.Figueras, M.Forissier, J.P.Lacharme, J.L.Portefaix. *Appl. Catal.*, **19**, 21 (1986); *Chem. Abstr.*, **104**, 148264 (1985)
- Р.А.Лемберанский, О.Л.Бабашева, Б.Р.Серебряков, Л.В.Аракелова. *Азерб. хим. журн.*, **4**, 38 (1987)
- P.Ruiz, B.Delmon. *Catal. Today*, **3**, 199 (1988)
- И.Б.Анненкова, З.А.Бахшиева, Э.Б.Гусейнова. *Азерб. хим. журн.*, **3**, 38 (1987)
- Р.А.Лемберанский, О.Л.Бабашева, Б.Р.Серебряков, Л.В.Аракелова. *Азерб. хим. журн.*, **3**, 33 (1987)
- Р.А.Лемберанский, И.Б.Анненкова, О.Л.Бабашева, Б.Р.Серебряков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29** (9), 67 (1986)
- Р.А.Лемберанский, М.Б.Мазин, И.И.Письман, К.М.Мехкиев, И.Б.Анненкова. *Азерб. хим. журн.*, **3**, 63 (1975)
- М.Б.Мазин, Г.Ф.Витнов, Р.А.Лемберанский. *Азерб. хим. журн.*, **2**, 38 (1975)

64. Р.А.Лемберанский, Е.Г.Ростеванов, И.Б.Анненкова, Е.С.Либерман, К.М.Мехкиев. *Азерб. хим. журн.*, **4**, 24 (1974)
65. Р.А.Лемберанский, И.Б.Анненкова, О.Л.Бабашева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 52 (1986)
66. Р.А.Лемберанский, И.Б.Анненкова, З.А.Бахшиева. *Успехи химии*, **61**, 124 (1992)
67. A.Perrard, J.E.Germain. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 55 (1978)
68. L.D.Krenzke, G.W.Keulks, A.V.Sklyarov, A.A.Firsova, V.Yu.Kutyrev, L.Ya.Margolis, O.V.Krylov. *J. Catal.*, **52**, 418 (1978)
69. T.Hayakawa, T.Tsunoda, H.Orita, T.Kameyama, H.Takahashi, K.Takehira, K.Fukuda. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 961 (1986)
70. J.Yu, L.Kevan. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6648 (1991)
71. А.с. 1003886 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10**, 20 (1983)
72. H.Batis, P.Vergnon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 334 (1989)
73. J.Freiberg, J.Herrmann, H.Seeboth. *J. Pract. Chem.*, **324**, 563 (1982)
74. Пат. 227136 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **103**, 89314 (1985)
75. Г.К.Боресков, Е.М.Еренбург, Т.В.Андрушкевич, Т.В.Зеленкова, В.Н.Бибин, В.Д.Мещеряков, Н.П.Боронина, Ю.Н.Тюрин. *Кинетика и катализ*, **23**, 895 (1982)
76. Ю.В.Белокопытов, Н.Д.Коновалова. *Укр. хим. журн.*, **44**, 1255 (1978)
77. О.М.Виноградова, Г.Ф.Вытнов, Л.Я.Марголис. *Кинетика и катализ*, **18**, 1595 (1977)
78. Т.Г.Важнова, В.Н.Корчак, В.И.Тимошенко, О.В.Крылов, М.Г.Слинько. *Кинетика и катализ*, **26**, 1378 (1985)
79. А.А.Бутаков, А.Г.Мержанов, В.Р.Линде, Н.В.Силякова. *Докл. АН СССР*, **289**, 920 (1986)
80. T.Shiraishi, S.Shimizu, H.Ichihashi. *Niihama Kogyo Koto Senmon Gakko Kiyo, Rikogaku-hen*, **21**, 62 (1985); *Chem. Abstr.*, **103**, 55687 (1985)
81. И.М.Барышевская, К.М.Холявенко. *Катализ и катализаторы (Киев)*, **19**, 36 (1981)
82. О.В.Крылов, Yu.V.Maksimov, L.Ya.Margolis. *J. Catal.*, **95**, 289 (1985)
83. Ю.В.Максимов, А.А.Фирсова, Б.З.Лубенцов, Д.П.Шашкин, В.Р.Линде, Л.Я.Марголис. *Кинетика и катализ*, **24**, 460 (1983)
84. В.Р.Линде, А.В.Склярков, Б.З.Лубенцов. *Кинетика и катализ*, **24**, 505 (1983)
85. J.L.G.Fierro, E.Salazar, J.A.Legarreta. *J. Chem.Tech. Biotechnol.*, **36**, 219 (1986)
86. А.А.Давыдов. *Журн. физ. химии*, **765**, 1803 (1991)
87. H.Praliaud, M.-V.Mathieu. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **73**, 509 (1976)
88. J.C.Volta, O.Bertrand, N.Floquet. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1283 (1985)
89. J.Svachula, A.Tockstein, J.Tichy. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 187 (1986)
90. J.Svachula, J.Tichy, J.Machek. *Chem. Prum.*, **35**, 354 (1988); *РЖХим.*, 3Н41 (1985)
91. M.Merchan, J.Nebot-Gil, L.R.Gonzalez, F.Tomas. *TEOCHEM.*, **21**, 479 (1985)
92. R.Nakamura, M.Shimoi, H.Nijima. *Catal. Today*, **10**, 119 (1991); *РЖХим.*, 4Б4173 (1992)
93. J.C.Strini, J.Metzger. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3145 (1966)
94. Пат. 4450055 США; *РЖХим.*, 7Л423П (1985)
95. G.R.Stafford. *Electrochim. Acta*, **32**, 1137 (1987)
96. H.Bonnemann, W.Nunez, D.M.M.Rohe. *Helv. Chim. Acta*, **66**, 177 (1983)
97. N.Giordano, J.C.J.Bart, P.Vitarelli, S.Cavallaro. *Oxid. Commun.*, **7**, 99 (1984)
98. В.Уэда. *Казаку то коге*, **43**, 1296 (1991); *РЖХим.*, 6Н185 (1990)
99. Т.Комatsu, J.Uragami, К.Оtsuka. *Chem. Lett.*, 1903 (1988)
100. Y.C.Kim, W.Ueda, Y.Moro-oka. *Appl. Catal.*, **70**, 175 (1991)
101. Пат. 88145249 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 76262 (1989)
102. Пат. 3313573 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **100**, 7381 (1984)
103. Пат. 4137271 США; *РЖХим.*, 18Н37П (1979)
104. В.А.Кожарский, В.М.Жизневский, Д.А.Толопко. *Журн. прикл. химии*, **57**, 197 (1984)
105. Е.М.Бадебкина, Ю.М.Тюрин, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **59**, 1822 (1986)
106. S.Zou, D.Li. *Shiyu Hoagong*, **17**, 554 (1989); *Chem. Abstr.*, **110**, 76098 (1988)
107. М.А.Альзиюд, В.Л.Багиев, К.Ю.Аджамов. *Азерб. хим. журн.*, **1**, 17 (1987)
108. V.Macho, M.Kavala, M.Matuskova, M.Polievka. *Chem. Prum.*, **33**, 575 (1983)
109. Пат. 4219670 США (1980)
110. Пат. 88 66141 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 58259 (1989)
111. Пат. 80 55 130 Япония; *Chem. Abstr.*, **93**, 185763 (1980)
112. Пат. 58046 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 107930 (1983)
113. Пат. 80 19227 Япония; *Chem. Abstr.*, **93**, 45969 (1980)
114. Пат. 202470 ЧССР; *РЖХим.*, 24Н38П (1983)
115. Пат. 88 216835 Япония. *Chem. Abstr.*, **110**, 76275 (1989)
116. Пат. 304867 Европа; *Chem. Abstr.*, 24091 (1989)
117. В.А.Кожарский, В.М.Жизневский, Е.Н.Мокрый. *Вестн. Львов. политех. ин-та*, **191**, 118 (1985)
118. Пат. 88 66 141 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 58259 (1989)
119. Пат. 4358622 США; *РЖХим.*, 16Н88П (1983)
120. Пат. 79 46 705 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 40091 (1979)
121. В.Cornils, A.Mullen. *Hydrocarbon Process.*, **59**, 93 (1980)
122. L.Uhlar, M.Polievka. *Popa Uhlie*, **30**, 659 (1989); *Chem. Abstr.*, **110**, 213406 (1988)
123. C.I.Matthews, C.F.H.Tipper. *J. Appl. Chem.*, **17**, 81 (1967)
124. Пат. 72 14085 Япония; *РЖХим.*, 14Н65П (1973)
125. R.I.Rennard, R.A.Innes, H.E.Swift. *J. Catal.*, **30**, 128 (1973)
126. Пат. 73 78 112 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 59466 (1974)
127. M.Akimoto, K.Ichikawa, E.Echigoya. *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 320 (1977)
128. Пат. 78 124 211 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 104599 (1979)
129. Пат. 78 124 210 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 104600 (1979)
130. Пат. 4 381411 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 38910 (1983)
131. K.Kurzinger, G.Emig, H.Hofmann. In *Proc. 8th Congr. Catal. V.5*. Berlin, 1984. P.499
132. В.М.Жизневский, Ф.М.Гелеван, Д.К.Толопко. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 22 (1986)
133. В.М.Жизневский, Ф.М.Гелеван, С.Абдеддин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 27 (1986)
134. Пат. 3 532 740 США; *Chem. Abstr.*, **73**, 120089 (1970)
135. T.Hattori, M.Ii, Y.Murakami. *Sekiyu Gakkaishi*, **23**, 233 (1980)
136. E.Muller, H.Hofmann. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1705 (1987)
137. E.Muller-Erlwein, J.Guba. *Chem. Ind. Tech.*, **60**, 1072 (1988)
138. Пат. 4051181 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 200809 (1977)
139. Пат. 4107204 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 72629 (1979)
140. Пат. 4144398 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 186396 (1979)
141. Пат. 61 137 833 Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 17891 (1987)
142. M.Imashi, N.W.Cant, R.L.Kuczkowski. *J. Catal.*, **75**, 404 (1982)
143. L.Super. *Tetrahedron Lett.*, 4193 (1967)
144. K.Zaw, M.Lautens, P.M.Henry. *Organometallics*, **2**, 197 (1983)
145. J.D.Lou, Y.Y.Wu. *Chem. Ind. (London)*, **15**, 531 (1987)
146. S.Paraskewas. *Chem.-Ztg.*, **99**, 432 (1975)
147. F.Sundholm, G.Sundholm. *Electrochim. Acta*, **19**, 565 (1974)
148. M.Nishizawa, K.Adachi, Y.Hayashi. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1637 (1984)
149. T.J.Brosksom, J.T.B.Ferreira. *J. Chem. Res. (S)*, **12**, 412 (1980)
150. T.Nakano, Y.Ishii, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **52**, 4855 (1987)
151. Y.Ishii, T.Nakano, A.Inada, Y.Kishigami, K.Sakurai, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **51**, 240 (1986)
152. S.Malinowski, S.Basinski. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.*, **11**, 55 (1963)
153. А.П.Хардин, В.З.Шарф, А.И.Вальдман. *Хим. пром-сть*, 460 (1980)
154. T.Ishikawa, T.Kamio. *Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku*, **58**, 40 (1963)
155. Пат. 45675 ПНР; *РЖХим.*, 2Н25 (1963)
156. М.Аi. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **64**, 1342 (1991); *РЖХим.*, 20Б4379 (1991)
157. W.J.Palion, S.Malinowski. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 461 (1974)
158. S.Malinowski, W.J.Palion. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1**, 73 (1974)
159. М.Аi. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **64**, 1346 (1991); *РЖХим.*, 20Б4380 (1991)
160. Пат. 45582 ПНР; *РЖХим.*, 12Н34 (1963)
161. Y.Ogata, A.Kawasaki, K.Yokoi. *J. Chem. Soc. (B)*, 1013 (1967)
162. Н.У.Быкадоров, В.К.Рыков, А.П.Желтоногов, С.В.Суханов, Л.А.Челюканова. В кн. *Функциональные органические соединения и полимеры*. Волгоград, 1974. С.156

163. А.П.Хардин, В.К.Рыков, Л.А.Челюканова, А.П.Желтоногов, Н.У.Быкадоров, С.В.Суханов. *Хим. пром-сть*, 258 (1974)
164. М.Аi. *Appl. Catal.*, **77**, 123 (1991); *РЖХим.*, 2Б4347 (1992)
165. Пат. 4 433 174 США; *Chem. Abstr.*, **100**, 158572 (1984)
166. Пат. 1 804 469 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **71**, 38381 (1969)
167. J.E.Vik. *Acta Chem. Scand.* **26**, 3165 (1972)
168. А.Мамору. *Appl. Catal.*, **36**, 221 (1988)
169. Пат. 3 928 458 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 135070 (1976)
170. М.И.Фарберов, Г.С.Миронов, М.А.Коршунов. *Журн. прикл. химии*, **35**, 2483 (1962)
171. М.И.Фарберов, Г.С.Миронов. *Докл. АН СССР*, **148**, 1095 (1963)
172. Л.М.Коробова, И.А.Лившиц. *Журн. общ. химии*, **34**, 3419 (1964)
173. З.Г.Піх, М.Д.Федевич, Й.Й.Ятчишин, А.І.Ключківський. *Вестн. Львов. политех. ин-та*, **96**, 56 (1975)
174. В.Н.Сапрыгина, С.С.Злотский, Д.Л.Рахманкулов. *Журн. прикл. химии*, **60**, 909 (1987)
175. Пат. 58 927 Европа; *Chem. Abstr.*, **98**, 71487 (1983)
176. Пат. 1 504 854 Франция; *Chem. Abstr.*, **70**, 37191 (1969)
177. L.Lardicci, R.Menicagli. *Chim. Ind.*, **51**, 1387 (1969)
178. L.Lardicci, F.Navari, R.Rossi. *Tetrahedron*, **22**, 1991 (1966)
179. R.Menicagli, M.L.Wis. *J. Chem. Res. (S)*, , 262 (1978)
180. Пат. 3 740 293 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **111**, 153211 (1989)
181. Пат. 2 855 504 ФРГ; *РЖХим.*, 7Н28 (1981)
182. Пат. 4560499 США; *РЖХим.*, 24Р729П (1986)
183. Пат. 3 213 681 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **100**, 7382 (1984)
184. M.J.Antal, W.S.L.Mok, J.C.Roy, A.T.Raissi. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **8**, 291 (1985)
185. M.J.Antal, A.Brittain, C.De Almeida, S.Ramayya. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.*, **30**, 78 (1985)
186. Д.А.Жуков, Н.И.Головина, Б.А.Головин. *Журн. прикл. химии*, **53**, 780 (1980)
187. Пат. 76 48603 Япония; *Chem. Abstr.*, **85**, 93821 (1976)
188. Пат. 49121257 Япония; *РЖХим.*, 5Н32П (1979)
189. Пат. 3 943 166 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 164168 (1976)
190. R.C.Cookson, S.R.Wallis. *J. Chem. Soc. (B)*, 1245 (1966)
191. F.Mutterer, J.M.Morgen, J.M.Biedermann, J.P.Fleury, F.Weiss. *Tetrahedron*, **26**, 477 (1970)
192. F.Weiss, A.Lantz, A.Isard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3215 (1965)
193. J.M.Biedermann, J.P.Fleury, F.Weiss. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1187 (1970)
194. F.Weiss, A.Isard, R.Bensa. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1358 (1965)
195. Пат. 2 061 240 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 87895 (1972)
196. Н.И.Шуйкин, Р.А.Караханов, С.Н.Харьков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2044 (1966)
197. B.C.Roquette, W.D.Walters. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4049 (1962)
198. R.L.Forman, H.M.Mackinnon, P.D.Ritchie. *J. Chem. Soc. (C)*, 2013 (1968)
199. V.Prey, H.Gruber. *Starke*, **29**, 96 (1977)
200. F.Weiss, A.Isard, G.Bonnard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2332 (1965)
201. G.Hallstrom, B.Lindeke, A.H.Khuthier, M.A.Al-Iraqi. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 667 (1980)
202. K.Shinoda. *Chem. Lett.*, 883 (1978)
203. J.D.Lou, W.X.Lou. *Synthesis*, 179 (1987)
204. J.D.Lou, W.X.Lou. *Kexue Tongbao*, **30**, 426 (1986); *Chem. Abstr.*, **104**, 167953 (1985)
205. A.Riahi, J.Cossy, J.Muzart, J.P.Pete. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 839 (1985)
206. K.A.Singmaster, G.C.Pimentel. *J. Mol. Struct.*, **194**, 215 (1989)
207. G.Rousseau, P.Le Perche, J.M.Conia. *Tetrahedron*, **34**, 3483 (1978)
208. G.Rousseau, P.Le Perche, J.M.Conia. *Synthesis*, 67 (1978)
209. A.Kirrmann. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 657 (1961)
210. J.L.Kraus, G.Sturtz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4012 (1971)
211. E.Elkek. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 283 (1968)
212. M.Dedieu, Y.L.Paskal. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 593 (1978)
213. Пат. 1945530 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **74**, 111566 (1971)
214. Пат. 2054988 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 33940 (1972)
215. А.В.Мушегян, В.Х.Ксиптеридис, Г.А.Чухаджян. *Арм. хим. журн.*, **28**, 674 (1975)
216. К.А.Торосян, С.Г.Бабаян, А.В.Мушегян, Ж.Г.Мартиросян. *Пром-сть Армении*, 68 (1977)
217. А.с. 740743 СССР; *Бюл. изобрет.*, **22**, 139 (1980)
218. Пат. 2 633959 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 173430 (1977)
219. Ch.Ruchardt, O.Kratz, S.Eichler. *Chem. Ber.*, **102**, 3922 (1969)
220. I.Ryu, Sh.Murai, N.Sonoda. *J. Org. Chem.*, **51**, 2389 (1986)
221. D.R.Williams, K.Nishitani. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4417 (1980)
222. J.P.Marino, J.S.Farina. *Tetrahedron Lett.*, 3901 (1975)
223. P.A.Grieco, C.L.Wang, G.Majetich. *J. Org. Chem.*, **41**, 726 (1976)
224. C.S.Rondestedt, G.J.Mantell. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3307 (1962)
225. L.W.Kissinger, T.M.Benziger, R.K.Rohwer. In *Nitro Compounds. (Proc. Inter. Symp.)*. Warsaw, 1963. P.317 (Publ.1964)
226. Пат. 4851583 США; *РЖХим.*, 18Н22П (1990)
227. Пат. 60 37 992 Япония; *Chem. Abstr.*, **103**, 361908 (1985)
228. P.Lencrerot, A.Parfait, C.Jouret. *Ind. Aliment. Agric.*, **101**, 763 (1984)
229. Пат. 3114765 США; *Chem. Abstr.*, **59**, 7377 (1963)
230. Пат. 3100227 США; *РЖХим.*, 10Н39П (1965)
231. I.Schuphan, J.E.Casida. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 1060 (1979)
232. И.В.Андреева, М.М.Котон, А.Н.Акопова, Н.В.Кукаркина. *Журн. орг. химии*, **11**, 954 (1975)
233. А.с. 186421 СССР; *РЖХим.*, 23Н82П (1967)
234. М.Ф.Шостаковский, В.З.Анненкова, Л.Г.Иванова, Г.С.Угрюмова. *Изв. СО АН СССР*, **14** (6), 104 (1967)
235. J.N.Wells, M.S.Strahl. *J. Pharm. Sci.*, **60**, 533 (1971)
236. E.W.Della, P.E.Pigou. *Austr. J. Chem.*, **36**, 2261 (1983)
237. S.A.Kline, J.J.Solomon, B.L.Van Duuren. *J. Org. Chem.*, **43**, 3596 (1978)
238. B.Gold, T.Leuschen. *J. Org. Chem.*, **46**, 1372 (1981)
239. L.Skattebol. *J. Org. Chem.*, **31**, 1554 (1966)
240. T.Hiyama, A.Kanakura, H.Yamamoto, H.Nozaiki. *Tetrahedron Lett.*, 3047 (1978)
241. Ю.П.Савиных, В.С.Аксенов. *Изв. СО АН СССР*, **2** (1), 125 (1978)
242. Y.L.Chow, B.H.Bakker. *Can. J. Chem.*, **60**, 2268 (1982)
243. J.G.Omichinski, E.J.Soderlung, E.Dybing, P.J.Pearson, S.J.Nelson. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **92**, 286 (1988)
244. Y.Segall, E.C.Kimmel, D.R.Dohn, J.E.Casida. *Mutat. Res.*, **158**, 61 (1985)
245. D.R.Dohn, M.I.Graziano, J.E.Casida. *Biochem. Pharmacol.*, **37**, 3485 (1988)
246. K.P.Kringstad, P.O.Ljungquist, De F.Sousa, L.M.Stromberg. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 553 (1983)
247. E.Eder, K.Dornbusch. *Drug. Metab. Dispos.*, **16**, 60 (1988); *Chem. Abstr.*, **108**, 145034 (1988)
248. I.Schuphan, J.D.Rosen, J.E.Casida. *Science*, **205** (4410), 1013 (1979)
249. I.Schuphan, J.E.Casida. *Tetrahedron Lett.*, 841 (1979)
250. L.O.Ruzo, J.E.Casida. *J. Agr. Food Chem.*, **33**, 272 (1985)
251. J.Buddrus, F.Nerdel, P.Hentschel. *Tetrahedron Lett.*, 5379 (1966)
252. C.Wakselman, J.P.Lampin, H.Molines, A.Nonat, T. Nguyen, G.Vignal. *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, 719 (1984)
253. H.Molines, T.Nguyen, C.Wakselman. *Synthesis*, 754 (1985)
254. Заявка 2 560595 Франция; *РЖХим.*, 23Н40П (1986)
255. Пат. 85 03 931 Международ.; *Chem. Abstr.*, **104**, 206718 (1986)
256. Y.Bessiere, D.N.Savary, M.Schlosser. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1739 (1977)
257. F.Camps, J.Coll, G.Fabrias, A.Guerrero. *Tetrahedron*, **40**, 2871 (1984)
258. P.Amice, L.Blaco, J.M.Conia. *Synthesis*, 196 (1976)
259. М.Ф.Шостаковский, Н.А.Кейко. *Докл. АН СССР*, **162**, 362 (1965)
260. М.Ф.Шостаковский, Н.А.Кейко, А.П.Чичкарев, А.Х.Филиппова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2351 (1967)
261. М.Ф.Шостаковский, Н.А.Кейко, А.П.Чичкарев, О.Н.Вылегжанин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2715 (1971)
262. Н.А.Кейко, А.П.Чичкарев, В.В.Кейко. *Журн. прикл. химии*, **46**, 2691 (1973)
263. G.A.Russel, M.Ballenegger. *Synthesis*, 104 (1973)
264. W.C.Agosta, W.W.Lowrance. *J. Org. Chem.*, **35**, 3851 (1970)
265. C.R.Davies, J.S.Davies. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2390 (1976)
266. T.A.Hase. *Finn. Chem. Lett.*, 23 (1979)
267. S.Omori, C.W.Dence. *Wood. Sci. Technol.*, **15**, 113 (1981)
268. J.Gierer, F.Imsgard, I.Noren. *Acta Chem. Scand. (B)*, **31**, 561 (1977)
269. H.Baganz, K.Praefcke. *Chem. Ber.*, **96**, 2661 (1963)
270. Пат. 220295 ЧССР; *РЖХим.*, 23Н41П (1986)
271. M.Petrusova, M.Fedoronko. *Chem. Zvesti.*, **36**, 837 (1982)

272. M.Fedoronko, M.Petrusova, T.Sticzay. *Carbohydr. Res.*, **115**, 75 (1983)
273. D.R.Williams, R.D.Gaston, J.F.Hoover. *Synthesis*, 908 (1987)
274. A.J.Grant, L.M.Lerner. *Biochemistry*, **18**, 2838 (1979)
275. A.J.Grant, L.M.Lerner. *J. Med. Chem.*, **23**, 795 (1980)
276. P.N.Lowe, R.B.Beechey. *Biochemistry*, **21**, 4073 (1982)
277. Н.А.Кейко, Т.Н.Мусорина, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **49**, 170 (1979)
278. А.с. 297635 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10**, 81 (1971)
279. Н.А.Кейко, Л.Г.Степанова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2516 (1972)
280. Н.А.Кейко, Л.Г.Степанова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1652 (1977)
281. Р.А.Кейко, Л.Г.Степанова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 659 (1977)
282. K.D.Gunderman. *Intra-Sci. Chem. Rep.*, **6**, 91 (1972)
283. K.D.Gunderman, P.J.Hnida. *Angew. Chem.*, **91**, 930 (1979)
284. J.H.S.Weiland. *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 1358 (1956)
285. Z.Kosarych, T.Cohen. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3959 (1980)
286. L.Duhamel, J.Chauvin. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4171 (1980)
287. А.с. 1142471 СССР; *Бюл. изобрет.*, **8**, 96 (1985)
288. Н.А.Кейко, Л.Г.Степанова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1676 (1986)
289. N.A.Keiko, T.N.Mamashvili, L.G.Stepanova, E.A.Ivanova, M.G.Voronkov. In *14th Int. Symp. on the Organic Chemistry of Sulfur. (Abstr. Papers)*. Lodz, 1990. A-P-11
290. H.J.Reich, S.K.Shah. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 263 (1977)
291. H.J.Reich, S.K.Shah, P.M.Gold, R.E.Olson. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3112 (1981)
292. J.A.Latham, B.P.Branchaud, Y.-C.J.Chen, Ch.Walsh. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 528 (1986)
293. Z.Janousek, S.Piettre, F.Gorissen-Hervens, H.G.Viehe. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 197 (1983)
294. S.Piettre, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron*, **41**, 2527 (1985)
295. Ch.De Cock, S.Piettre, F.Lahousse, Z.Janousek, R.Merenyi, H.G.Viehe. *Tetrahedron*, **41**, 4183 (1985)
296. P.Lerouge, C.Paulmier. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1219 (1985)
297. P.Lerouge, C.Paulmier. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1987 (1984)
298. K.Uneyama, K.Takano, S.Torii. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1161 (1982)
299. K.Uneyama, K.Takato, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **56**, 2867 (1983)
300. L.Duhamel, G.Ple, P.Commare. *C. R. Acad. Sci.*, **278**, 1113 (1974)
301. А.с. 1204619 СССР; *Бюл. изобрет.*, **2**, 102 (1986)
302. Н.А.Кейко, А.Ю.Рулев, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 1801 (1987)
303. N.A.Keiko, A.Yu.Rulev, I.D.Kalikhman, M.G.Voronkov. *Synthesis*, 446 (1989)
304. А.Ю.Рулев. *Дис. ... канд. хим. наук*. Иркутск, ИОХ СО АН СССР, 1988
305. Н.В.Комаров, С.В.Кирпиченко, Э.И.Косицына, Г.А.Калабин. *Журн. орг. химии*, **38**, 2102 (1968)
306. М.Г.Воронков, С.В.Кирпиченко, В.В.Кейко, Л.В.Шерстянникова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2471 (1975)
307. Н.В.Комаров, С.В.Кирпиченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2288 (1970)
308. J.M.Muchowski, R.Naef, M.L.Maddox. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5375 (1985)
309. Y.Morizawa, A.Kanakura, H.Yamamoto, T.Hiyama, H.Nozaiki. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **57**, 1935 (1984)
310. H.Okumoto, J.Tsuji. *Synth. Commun.*, **12**, 1015 (1982)
311. B.M.Trost, T.N.Nanninga, T.Satoh. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 721 (1985)
312. B.M.Trost, T.A.Grese, *J. Org. Chem.*, **57**, 686 (1992)
313. I.Matsuda, J.Sakakibara, H.Inoue, H.Nagashima. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5799 (1992)
314. A.B.Smith III, P.A.Levenberg, P.J.Jerris, R.M.Scarborough, jr, P.M.Wovkulich. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1501 (1981)
315. T.Sasaki, Y.Ishibahi, M.Ohno. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1693 (1982)
316. В.В.Кормачев, Ю.Н.Митрасов, В.С.Цивунин. В кн. *Химия непереходных соединений Ч. 1.* (Тез. докл. Всесоюз. симпоз.). Казань, 1986. С.78
317. J.E.Vik. *Acta Chem. Scand.*, **27**, 239 (1973)
318. J.C.Depezay, Y.Le Merrer. *Tetrahedron Lett.*, 2751 (1974)
319. J.C.Depezay, Le Y.Merrer, M.Saniere, *Synthesis*, 766 (1985)
320. M.A.Tius, D.P.Astrab, Gu Xue-gin. *J. Org. Chem.*, **52**, 2625 (1987)
321. E.Campi, N.J.Fitzmaurice, W.R.Jackson, P.Perlmutter, A.J.Smallridge. *Synthesis*, 1032 (1987)
322. J.Ficini, J.C.Depezay. *Tetrahedron Lett.*, **54**, 4797 (1969)
323. T.Mandai, K.Osaka, M.Kawagishi, M.Kawada, J.Otera. *J. Org. Chem.*, **49**, 3595 (1984)

THE METHODS OF SYNTHESIS OF ACROLEIN AND ITS α -ALKYLSUBSTITUTES

N.A.Keiko, M.G.Voronkov

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Favorsky St., Irkutsk 664033, Phone: +7(3952)46-0245*

The methods of synthesis of acrolein and its α -alkylsubstitutes by a catalytic oxidation of propylene, isobutylene, propane and isobutane, propyl and *t*-butyl alcohols, *t*-butylalkanoates, propionic aldehyde and iso-butyraldehyde, allyl alcohol and its ethers are considered. The acrolein and its α -alkylsubstitutes production by condensation of formaldehyde with aliphatic aldehydes on the basis of Mannich reaction, as well as in the vapor phase in the presence of heterogeneous catalysts is given. General methods (Mannich reaction, *ipso*-substitution of α -halogen in acrylic system, interaction of 1-brom-2-ethoxycyclopropyllithium with electrophiles) as well as numerous special ones are used for synthesis of the α -functionally substituted α,β -unsaturated aldehydes.

Received 21st March, 1993