

Р. С. Сагитуллин, Г. П. Шкиль, И. И. Носонова, А. А. Фербер

СИНТЕЗЫ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ПО МЕТОДУ ЧИЧИБАБИНА

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные по синтезу пиридиновых оснований по методу Чичибабина на основе карбонильных соединений или ацетилен и аммиака.

ВВЕДЕНИЕ

Многие из веществ, имеющих в своей молекуле пиридиновое ядро, занимают важное место в органической химии. В растительном мире широко распространены такие алкалоиды, как никотин и анабазин. Другие соединения, например витамины группы В (пиридоксин, никотиновая кислота и др.), играют важную роль в обменных процессах живых организмов.

Среди соединений, содержащих пиридиновое кольцо, особое место занимают алкилпиридины. Благодаря специфической реакционной способности и физиологической активности они нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Главными потребителями алкилпиридинов являются полимерная, химическая, фармацевтическая и другие отрасли промышленности. В частности α -пиколин (2-метилпиридин), γ -пиколин (4-метилпиридин) и 2-метил-5-этилпиридин используются в качестве сырья для производства 2-винилпиридина, 4-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина, на основе которых изготавливаются латексы для пропитки шинного корда, ионообменные смолы, кинофотоматериалы и т. д. В ряде случаев пиридиновые основания — единственное сырье для вновь организуемых, весьма важных для народного хозяйства производств, в том числе химических средств защиты растений от сорняков, вредителей и различного рода болезней. Так, на основе 2-пиколина получают препарат нитропирин, известный под названием N-серве — ингибитор нитрификации азотных удобрений [1, 2].

На основе замещенных пиридина синтезированы экстрагенты, ингибиторы коррозии металлов, растворители, поверхностно-активные вещества, ускорители вулканизации каучука и т. д. Однако широкое промышленное использование этих соединений задерживается из-за отсутствия дешевых и удобных методов их получения, поскольку вырабатываемого из каменноугольной смолы количества пиридиновых оснований совершенно недостаточно. Следует при этом отметить, что разделение и идентификация индивидуальных соединений из коксохимического сырья является весьма трудоемкой и сложной задачей [1, 3, 4].

Все это обусловило развитие синтетических методов производства пиридина и его простейших гомологов, себестоимость которых значительно ниже себестоимости веществ, выделяемых из продуктов коксохимического производства [5—7]. Впервые синтез пиридиновых оснований был осуществлен Дюркопфом [8, 9]. Систематические же исследования по газофазному синтезу алкилпиридинов из карбонильных соединений и аммиака были выполнены под руководством А. Е. Чичибабина [10—12], и впоследствии эта реакция была названа его именем (называют иногда реакцией Чичибабина—Байера). Современные технические синтезы алкилпиридинов газофазной конденсацией карбонильных соединений с аммиаком отличаются от разработанного Чичибабиным способа только использованием

более эффективных каталитических систем и проведением реакции в кипящем слое катализатора.

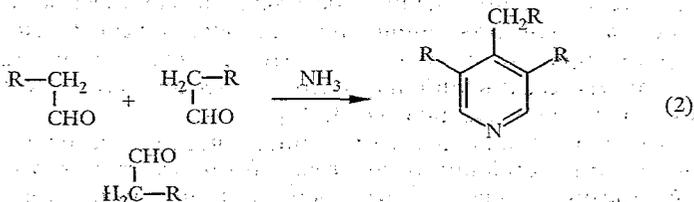
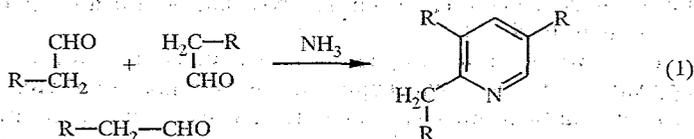
Однако, несмотря на широкое, в том числе и промышленное, использование реакции Чичибабина для получения алкилпиридинов, достаточно полных обзоров по этой реакции нет. Правда, отдельные разделы, посвященные этому вопросу, содержатся в монографиях и обзорах, появившихся в печати несколько десятилетий назад [13—25]. В настоящей работе предпринята попытка систематизировать литературные данные по синтезам пиридиновых оснований по методу Чичибабина и родственным реакциям. Нас интересовали, в первую очередь, не целевые продукты промышленных синтезов, а побочные, в частности возможности получения, выделения и идентификации веществ нейтрального, неосновного характера, тем более что среди этих соединений могут быть выявлены вещества не менее интересные, чем сами пиридины. Исследования в этом направлении могут дать дополнительную информацию по механизму реакции Чичибабина.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ЧИЧИБАБИНА

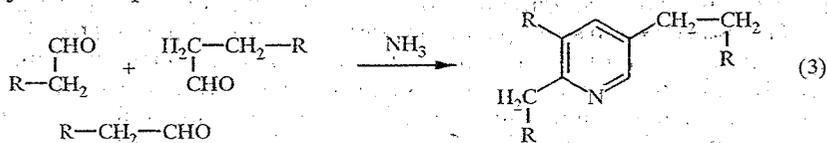
Один из первых синтезов пиридина был осуществлен в 1869 году Байером [26], пропускавшим акролеин в водный раствор аммиака. Почти одновременно аналогичную реакцию разрабатывал Дюркопф [8, 9, 28] — нагревая до 200 °С смесь алифатических альдегидов и ацетата аммония в запаянных трубках, он получал смесь пиридиновых оснований. Наилучшие результаты были получены с паральдегидом; при этом из смеси продуктов реакции был выделен, в качестве основного, 2-метил-5-этилпиридин.

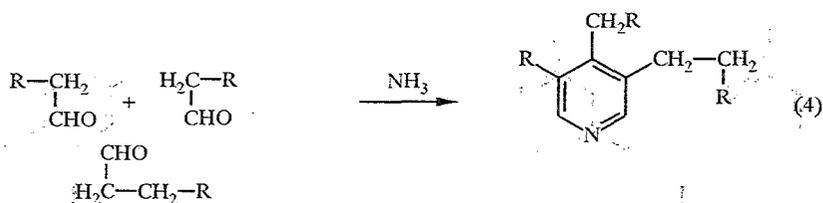
Но основные работы в этом направлении были проведены Чичибабиным с сотрудниками. Синтез пиридинов они проводили двумя способами: 1) нагреванием альдегидов с аммиаком в водном растворе в запаянных ампулах; 2) пропусканием смеси альдегида и аммиака над дегидратирующим катализатором в паровой фазе. В работе по первому варианту [29—32] синтезировали из ацетальдегида и аммиака α - и γ -метилпиридины и 2-метил-5-этилпиридин. Возможность получения последнего из ацетальдегида с выходом 70, 80% предопределила развитие и изучение реакции Чичибабина с целью использования в промышленности.

На основе многочисленных экспериментальных данных Чичибабину удалось установить определенные закономерности этой реакции. Он показал, что для насыщенных альдегидов типа уксусного и его однозамещенных гомологов возможны два направления реакции:



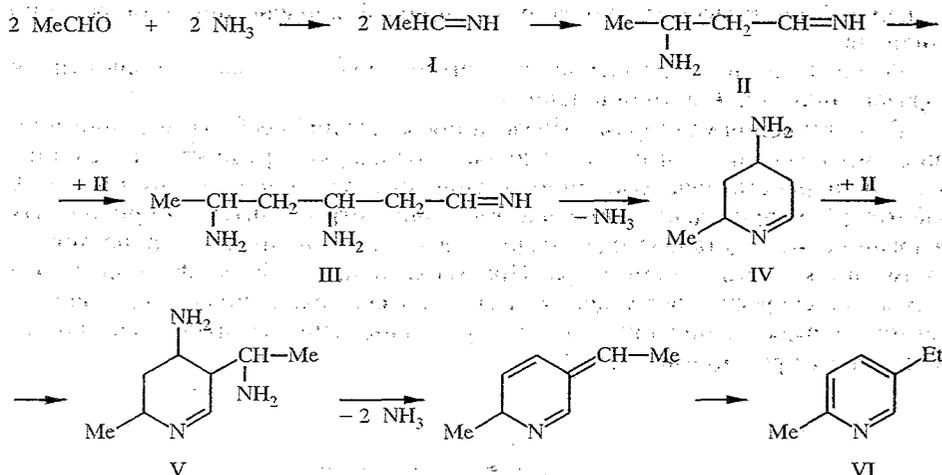
При использовании различных альдегидов реакция может протекать следующим образом:





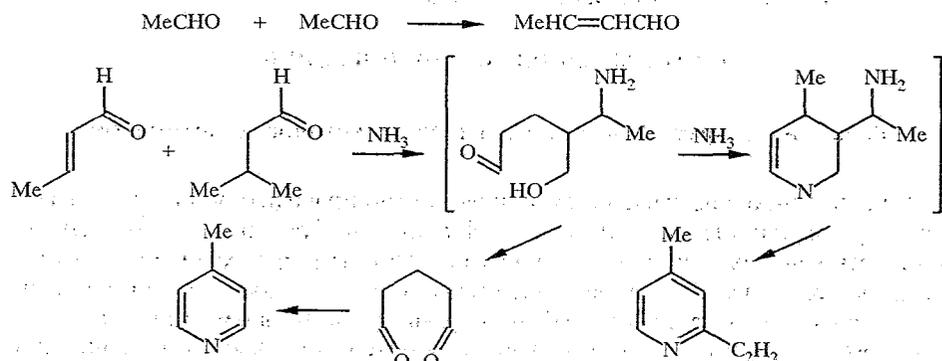
Механизм этих реакций изучали и многие другие авторы, однако единое мнение до сих пор отсутствует. Большинство авторов [33—36] представляли этот механизм в виде различных схем взаимного расположения исходных реагентов, объясняющих, по их мнению, образование отдельных пиридиновых оснований.

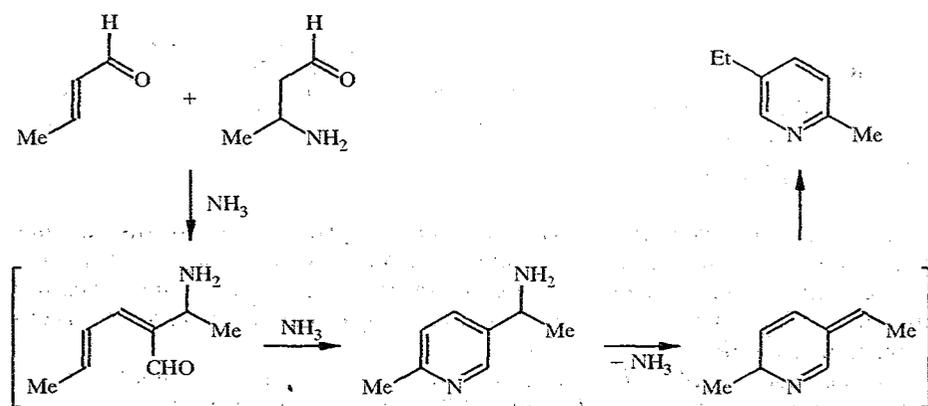
Авторы работ [24, 37] считают, что их экспериментальные данные подтверждают представление Стрейна [38] о механизме реакции.



По их мнению, первичным продуктом этой реакции является альдимин I, способный вступать в конденсацию, аналогичную альдольной, с образованием амина II. Последний по тому же механизму присоединяет следующее звено альдимина и образует диаминоимин III, который легко циклизуется с потерей аммиака, образуя промежуточный тетрагидропиридин IV. Соединение IV, имея также подвижный атом водорода, далее реагирует с молекулой альдимина, образуя диамин V. Последний перегруппировывается с потерей двух молекул аммиака, давая основной продукт реакции — 2-метил-5-этилпиридин (VI).

Как считают другие авторы [36, 39, 40], первой стадией процесса является образование акролеина, который затем взаимодействует со второй

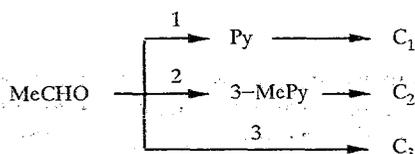




молекулой ацетальдегида по типу кротоновой конденсации или реакции Михаэля.

Ретроальдольное расщепление интермедиатов может привести к образованию 2- и 4-метилпиридинов.

Для уточнения механизма образования оснований необходимы кинетические исследования, что представляет большую трудность вследствие нестационарности процесса, многостадийности суммарной реакции и т. д. В работе [41] приведены кинетические параметры синтеза пиридиновых оснований из ацетальдегида, формальдегида и аммиака в присутствии алюмосиликатного катализатора. При трехкратном избытке формальдегида и аммиака скорость превращения ацетальдегида можно описать уравнением первого порядка. Кинетика соответствует приведенным параллельно-последовательным реакциям:



где C_i — побочные продукты реакции.

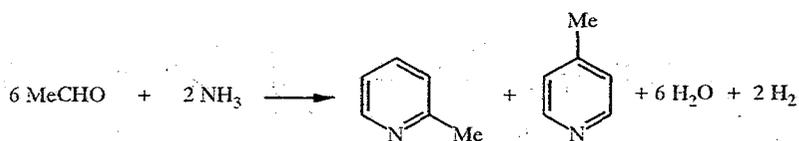
Следует отметить работу [42], посвященную изучению условий селективного получения различных алкилпиридинов. На состав конечных продуктов реакции оказывает влияние температура, скорость подачи смеси альдегидов и их мольное соотношение.

Таким образом, накопление опытных данных позволит прийти к единой точке зрения на механизм реакции Чичибабина.

СИНТЕЗЫ АЛКИЛ- И АРИЛПИРИДИНОВ

Реакции алифатических альдегидов и кетонов с аммиаком

Конденсацию альдегидов с аммиаком можно проводить и в газовой фазе, используя различные катализаторы. Направление реакции в этом случае лишь несколько изменяется по сравнению с тем, что происходит при синтезе в водной фазе. Обычно в результате реакции получают сложные смеси. Однако в случае тщательного выбора условий реакций возможно получение основного продукта реакции с удовлетворительным выходом. Так, при пропускании смеси ацетальдегида и аммиака над Al₂O₃ при 300...330 °C

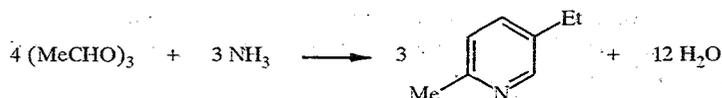


образуется смесь 2- и 4-метилпиридина [43, 44] с суммарным выходом до 65%.

В качестве побочных соединений образуются 2-метил-5-этилпиридин, 3-этил-4-метилпиридин и др. Образование 4-метил- и 4-метил-5-этилпиридина можно объяснить приведенными ранее схемами (2) и (4), где R = H.

Характерной особенностью газофазного синтеза алкилпиридинов является то, что продукты реакции содержат соединения непиридинового характера [45, 46]. Так, в сыром конденсате синтеза α - и γ -пиколина обнаружено [47] 20...25% нейтральных соединений.

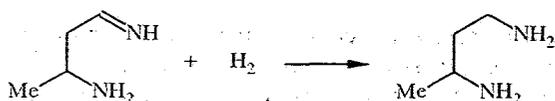
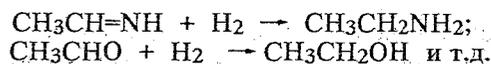
Первым из синтетических пиридинов было освоено производство 2-метил-5-этилпиридина американской фирмой «Филипс петролеум» [48].



Синтез основан на жидкофазной конденсации тримера ацетальдегида — паральдегида и аммиака в присутствии катализатора:

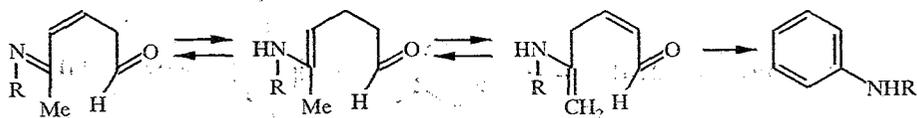
Аммиак в реакцию вводят не менее, чем в трехкратном избытке от стехиометрического соотношения. Давление в реакционной смеси поддерживают таким, чтобы при температуре реакции 200...290 °С реагенты находились в жидкой фазе. Согласно патентам [49—52], в качестве катализаторов можно использовать фториды металлов, бора, органические основания, сульфокислоты и т. д. Однако из-за коррозионной агрессивности этих соединений в качестве катализатора обычно используют ацетат аммония [53].

Побочными продуктами реакций, содержание которых составляет около третьей части от общего количества образующихся веществ, являются 2- и 4-пиколины, 3-этил-4-метилпиридин, 2-пропил-3-этилпиридин и другие высококипящие алкилпиридины [34, 54—56], а также хинолиновые и изохинолиновые основания [57, 58]. Поскольку при этом происходит гидрогенизация и гидратация [59], то можно предположить образование продуктов восстановления реагентов и интермедиатов выделяющимся водородом, а именно из карбонильных соединений могут получиться спирты, причем альдегидаммиаки могут восстанавливаться в соответствующие амины:



При восстановлении иминоамина, образующегося из альдегида и аммиака, может получиться 1,3-диамин [60, 61].

Образовавшиеся таким образом амины могут вступать в реакцию с ацетальдегидом и его производными, приводя к N-алкилированным

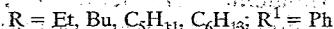
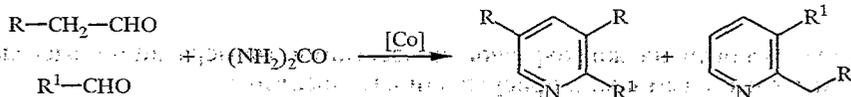


интермедиатам, которые не способны замыкаться в производные пиридина, но могут циклизироваться в производные анилина [62].

В пользу этого предположения свидетельствуют обнаруженные в продуктах синтеза 2-метил-5-этилпиридина хинолины [57, 58], которые могут получаться из анилинов и α, β -непредельных кетонов по типу реакции Скраупа [63].

Образование анилинов путем рециклизации пиколинов мало вероятно, поскольку пиколины очень стабильны и не подвержены таким вторичным реакциям, как разложение, изомеризация, поликонденсация [59]. По данным работ [57, 61], в продуктах реакции были обнаружены также изохинолины.

В патентной и научно-технической литературе описано много способов получения как индивидуальных алкилпиридинов, так и их смесей из альдегидов, кетонов и аммиака. Все эти реакции можно представить схемами (1)–(4) (см. с. 148, 149). Данные по синтезам пиридиновых оснований из альдегидов обобщены в табл. 1.



Известно также получение алкилпиридинов из альдегидов и мочевины при температуре 20 °С с кобальтовым катализатором [83].

Пиридиновые основания могут быть получены и каталитическим аммонолизом кетонов. Так, из ацетона и аммиака над окисью алюминия при температуре 360...440 °С был получен с хорошим выходом 2,4,6-коллидин [84, 85].

Имеются данные об использовании кальцийникельфосфатного катализатора для аммонолиза ацетона, метилэтилкетона, диэтилкетона, пропилкетона [86].

Известны работы по каталитическому синтезу алкилпиридинов аммонолизом кетонов [87, 88] в присутствии ацетилена. Однако эти методы мало изучены и в литературе почти отсутствуют данные о механизме реакции.

Реакции непредельных и ароматических альдегидов и кетонов с аммиаком

Представляется весьма перспективным синтез пиридиновых оснований из промышленно доступного кротонового альдегида — побочного продукта реакции получения ацетальдегида гидратацией ацетилена.

Детально разработан каталитический синтез β -пиколина (одного из наиболее употребляемых в промышленности пиридиновых оснований) из акролеина и аммиака, впервые проведенный еще Байером [89]. Для внедрения этого метода в промышленность были проведены специальные исследования, в которых β -пиколин получен с выходом 45% [90, 91].

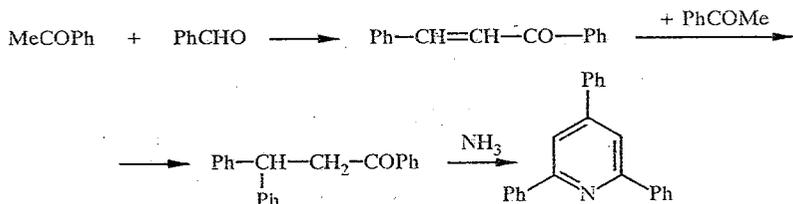
Синтезы пиридиновых оснований на основе алифатических альдегидов

Реагенты	Мольное соотношение	Фаза, в которой проводилась реакция	Катализаторы	Температура, °С	Выход пиридиновых оснований, %	Литература
Паральдегид, аммиак	1 : 1...8	жидкая	Фториды металлов, бора, аммония, ацетат аммония, соли меди	200...290	2-Метил-5-этилпиридин 61...81, 2-пиколин 5...30, 4-пиколин 1...32	[63-73]
Ацетальдегид, аммиак	1 : 17...29	газовая	Фосфаты металлов на носителе, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , галогениды, Cd, Zn, F ₂ , HF, АСК	300...510	2-Метил-5-этилпиридин до 70, 2-пиколин 20,4...85, 3-пиколин 24...30, 4-пиколин 15...28, пиридин 20...24	[74-79]
Паральдегид, аммиак, бензол	2,5 1 1	жидкая	CH ₃ COONH ₄	—	2-Метил-5-этилпиридин 49	[80]
Ацетальдегид, формальдегид, аммиак	1 1...2,0 20...4,0	газо-жидкостная	АСК, NH ₄ I/АСК	400...460	Пиридин 20...24, 3-пиколин 24...30, 3,5-лутидин 33	[76-78]
Изомасляный альдегид, аммиак	1 2	газовая	Fe ₂ O ₃	400...425	2,3,5-Колидин 10	[81]
Паральдегид, сульфат аммония (мочевина)	—	жидкая	АСК/Zn, Fe, Co, Ni, Cr, Pd	200...220	2-Метил-5-этилпиридин 80	[82]

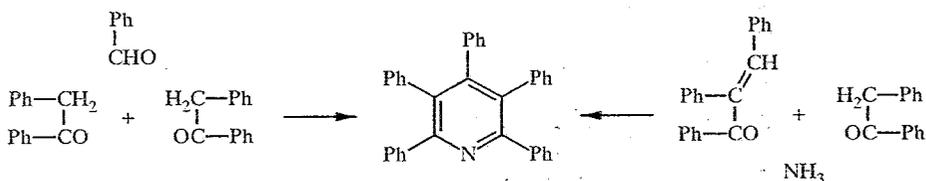
Синтезы пиридиновых оснований на основе непредельных альдегидов обобщены в табл. 2.

Реакция Чичибабина была распространена на синтез арилзамещенных пиридинов из ароматических альдегидов [108, 109] или из смеси альдегидов и кетонов [110, 111].

При одновременном использовании ароматических альдегидов и кетонов можно упростить эксперимент, нагревая их с ацетатом аммония в уксусной кислоте [110]. Так, из ацетофенона и бензальдегида получен 2,4,6-трифенилпиридин с выходом 70%, вероятно, по следующей схеме:



Нагреванием бензальдегида и фенилбензилкетона с ацетатом аммония или бензальдезоксипензола с фенилбензилкетонем и ацетатом аммония был получен пентафенилпиридин [112]. Одинаковый выход пентафенилпиридина в обоих случаях, по-видимому, косвенно подтверждает альдольный механизм реакции:



Существует мнение [108], что синтез арилпиридинов из ароматических альдегидов не укладывается в схему Чичибабина. Например, из фенилацетальдегида вместо ожидаемого 2-бензил-3,5-дифенилпиридина в качестве основных продуктов реакции получены 3,5-дифенилпиридин и толуол. По мнению авторов, образование толуола свидетельствует о том, что предложенный Чичибабиным механизм аномальных конденсаций в алифатическом ряду неприменим к ароматическим соединениям. Образование 3,5-дифенилпиридина авторы [108] объясняют отщеплением в процессе реакции толуола от образующегося 2(или 4)-бензил-3,5-дифенилпиридина.

Некоторые кетоны, в частности ацетофенон [113], реагируют с аммиаком, образуя 2,4,6-трифенилпиридин.

4-Фенилпиридин, производные которого применяются в сельском хозяйстве как гербициды, получают с хорошим выходом [114] из бензальдегида и ацетальдегида на фосфатном катализаторе.

Взаимодействие непредельных углеводов с аммиаком

Начало исследований по гетероциклизации ацетилена с аммиаком положено работами Майера, Дьюара и Рамзая [115—116], которые, пропуская смесь ацетилена с аммиаком через нагретую трубку, получили смесь пиридиновых оснований. Чичибабин и соавторы [12] взаимодействием ацетилена с аммиаком над катализатором, содержащим оксиды Al, Fe и Cd, получили смесь, включающую 2- и 4-метилпиридины, пиррол, 2,4-диметилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин и др. В дальнейшем [117] в присутствии

Синтезы пиридиновых оснований на основе непредельных альдегидов

Реагенты	Мольное соотношение	фаза, в которой происходит реакция	Катализаторы	Температура, °С	Выход пиридиновых оснований, %	Литература
Акролеин, аммиак	1...1,3 1...5	газовая	(H ₃ BO ₃ + H ₃ PO ₄), Mg(NO ₃) ₂ , Bi ₂ O ₃ , MgO, TeO ₂ , Zr ₂ O ₃ / АСК	300...500	Пиридин 20...43, 3-пиколин 8...42	[92-98]
Акролеин, ацетат аммония	1 1, 14	жидкая	Соли Cu ²⁺ или Fe ³⁺	95	3-Пиколин 12	[98]
Акролеин, бутаналь, аммиак	1 1 3	газовая	Цеолиты	400	3-Пиколин 16, 3-этилпиридин 70	[99, 100]
Акролеин, пропаналь, аммиак	1...1,9 0,03...2,0 0,3...4,0	газовая	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Zn, Cd, Sn, Bi.	—	3-Пиколин 10...61, пиридин 60, 3,5-лутидин 30	[101, 102]
Акролеин, ацетон, аммиак	1 1 2...2,2	газовая	АСК / Al ₂ O ₃ , PbF ₂	400...440	2-Пиколин 20...25, 3-пиколин 15...28	[103, 104]
Кротоновый альдегид, ацетон, аммиак	1 2	газовая	SnO ₂ / АСК	330...550	2,4-Лутидин 19	[105]
Кротоновый альдегид, моноэтаноламин	1 1	газовая	Zn, Cr, Al	340...400	4-Пиколин 26, пиридин 12, 2,5-лутидин 23	[108]
Аллиловый спирт, моноэтаноламин	1 1	газовая	CdF ₂ , AlF ₃ / ZnO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	360...420	Пиридин 30, 2-пиколин 20	[107]

солей Cu, Hg, Zn, Cd и Fe на носителях из ацетилена и аммиака удалось получить гомологи пиридина с выходом 65%. С момента открытия реакции ацетилена с аммиаком прошло много времени, но широкое развитие она получила только в последние годы.

При пропускании эквимольной смеси ацетилена с аммиаком при температуре 300...350 °С образуется катализат, содержащий 2-метилпиридин, 4-метилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, ацетонитрил и др. Основное влияние на состав и выход продуктов реакции оказывает катализатор, в качестве которого применялись оксиды — молибдена, кадмия, вольфрама, ванадия, хрома, цинка, железа и алюминия [118—121].

Конденсация ацетилена с аммиаком в присутствии пирофосфата кадмия на оксиде Al приводит к 2- и 4-метилпиридинам с выходом 15 и 10% соответственно [122].

Остается до конца не выясненным влияние на содержание продуктов реакции ряда факторов: состава и свойств катализаторов, температуры реакции, объемного соотношения аммиака и ацетилена и их общей объемной скорости. Считается [123], что оптимальная температура синтеза 2- и 4-метилпиридина 420...440 °С, соотношение аммиак—ацетилен 2 : 1.

Добавление в реакционную зону третьего компонента — метанола — направляет процесс в сторону образования пиридина и 3-метилпиридина [124].

Более подробные исследования одновременного контактирования ацетилена, метанола и аммиака позволили установить зависимость количественного и качественного состава продуктов реакции от относительного содержания метанола [125]. Результаты опытов, проведенных над катализатором ZnF_2/Al_2O_3 при 425 °С, сведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Содержание CH_3OH в смеси, моль	Содержание пиридинов в смеси, моль			
	пиридин	β -пиколин	α -пиколин	γ -пиколин
2	14,5	22,5	4,5	0,0
1	21,0	18,0	9,5	Следы
0,5	14,5	17,5	16,0	17,5
0,25	11,0	17,0	24,5	17,0
0,0	0,0	0,0	32,0	28,0

Введение в реакцию ацетона резко изменяет состав конечных продуктов. Контактыванием смеси ацетона, ацетилена и аммиака получают смесь, состоящую в основном из 2,4,6-триметилпиридина [81, 117].

В настоящее время в литературе представлены два взгляда на механизм образования метилпиридинов из ацетилена и аммиака. По А. Е. Чичибабину [126], пиридиновые основания образуются из ацетальдегида, как промежуточного продукта гидратации ацетилена, и аммиака. Однако для образования пиридиновых оснований не обязательно присутствие воды [115]. Установлено, что в присутствии водяных паров аммонолиз ацетилена направляется в сторону образования ацетонитрила с понижением выхода пиридиновых оснований.

Предложена схема образования алкилпиридинов, согласно которой ацетилен и аммиак адсорбируются на поверхности катализатора, взаимодействуют с образованием виниламина и этилендиамина и далее с новой молекулой ацетилена дают дивиниламин [123].

В данной работе нами была предпринята попытка обобщить известные данные о реакции Чичибабина. Несмотря на то, что в результате реакции получается смесь пиридиновых оснований, этот метод получает все большее развитие. В последние годы появилось значительное количество работ, посвященных различным аспектам этой реакции, предложены новые катализаторы, обсуждается механизм реакции и т. д.

Наконец, в 1994 г. опубликован обзор по перспективам использования гомогенных металлокомплексных катализаторов [139], в котором автор, без ссылок на экспериментальные работы, сообщает, что им впервые показана возможность проведения конденсации ацетальдегида с аммиаком в условиях применения гомогенных металлокомплексных катализаторов с получением целевого метилэтилпиридина с выходом 95% в мягких условиях (100...150 °С). В качестве катализаторов используются растворимые соединения Co^{+2} , восстановленные триалкилаланами или мелкодисперсными порошками переходных и непереходных металлов. Приводятся также примеры синтеза соединений ряда пиридина, хинолина и фенантролина из карбонильных соединений, спиртов и аммиака, аминов, N-содержащих органических соединений.

Таким образом, использование гомогенных Co-содержащих катализаторов в синтезе замещенных пиридинов позволило не только расширить границы приложения реакции Чичибабина, но и осуществить конденсацию карбонильных соединений с аминами в более мягких условиях и с высокими выходами целевых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 94-03-08030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петренко Д. С. Пиридиновые и хинолиновые основания. — М.: Металлургия, 1973. — 327 с.
2. Кукаленко С. С., Шестакова С. И., Шулаева Е. Ю. // Химия в сельском хозяйстве. — 1980. — № 4. — С. 61.
3. Чумаков Ю. И. Пиридиновые основания. — Киев: Техника, 1987. — С. 92.
4. Русьянова Н. Д., Коган Б. Е., Косарева М. А. // ХГС. — 1976. — № 12. — С. 1587.
5. Nenz A., Pieroni M. // Hydrocarbon Process. — 1968. — Vol. 47. — P. 139.
6. Paris A. // Ind. Chim. — 1969. — Vol. 56. — P. 9.
7. Nenz A., Pieroni M. // Hydrocarbon Process. — 1968. — Vol. 47. — P. 103.
8. Dürkopf E., Schlaug M. // Ber. — 1888. — Bd 21. — S. 832.
9. Dürkopf E., Götsch H. // Ber. — 1890. — Bd 23. — S. 685.
10. Чичибабин А. Е. // ЖРФХО. — 1915. — Т. 47. — С. 703.
11. Чичибабин А. Е., Опарина М. П. // ЖРФХО. — 1924. — Т. 54. — С. 402.
12. Чичибабин А. Е., Мошквина П. А. // ЖРФХО. — 1924. — Т. 54. — С. 611.
13. Верещагин Л. И., Котляревский И. Л. // Усп. химии. — 1961. — Т. 30. — С. 982.
14. Moll K.-K. // Chem. Mechanik. — 1967. — Bd 19. — S. 528.
15. Gelas I. // Bull. soc. chim. France. — 1968. — N 8. — P. 3093.
16. Mc. Neil D. // Chem. Process Engl. — 1967. — Vol. 15. — P. 3.
17. Чичибабин А. Е. // Усп. химии. — 1936. — Т. 5. — С. 481.
18. Paris A. // Ind. Chim. — 1969. — Vol. 59. — P. 43.
19. Pasquon F. // Chem. Ind. (Milano). — 1969. — N 35. — P. 1194.
20. Arnall P., Clark N. // Chem. Process Engl. — 1971. — Vol. 17. — P. 9.
21. Петренко Д. С., Фейд Г. П., Лейтес В. А. // Кокс и химия. — 1971. — № 3. — С. 43.
22. Ferles M., Jizba J. Chemie pyridinu. — Praha, 1957.
23. Krönke F. // Synthesis. — 1976. — N 1. — P. 1.
24. Фарберов М. И., Антонова В. В., Уставищikov Б. Ф., Титова Н. А. // ХГС. — 1975. — № 12. — С. 1587.
25. Ивановский А. П. // Итоги науки и техники. Органическая химия/ Под ред. Кабачника М. И. — М.: ВИНТИ, 1990. — Т. 16. — 45 с.

26. *Baeyer A.* // Ann. — 1870. — Bd 155. — S. 281.
27. *Ador E., Baeyer A.* // Ann. — 1870. — Bd 155. — S. 296.
28. *Dürkopf E.* // Ber. — 1867. — Bd 21. — S. 444.
29. *Чичибабин А. Е., Опарина М. П.* // ЖРФХО. — 1924. — Т. 54. — С. 428.
30. *Чичибабин А. Е.* // ЖРФХО. — 1924. — Т. 55. — С. 7.
31. *Tschitschibabin A., Oparina M.* // J. Prakt. Chem. — 1924. — Bd 107. — S. 145.
32. *Чичибабин А. Е., Опарина М. П.* // ЖРФХО. — 1924. — Т. 54. — С. 420.
33. *Dürkopf E., Göttisch H.* // Ber. — 1890. — Bd 23. — S. 1110.
34. *Graf R., Lander W.* // J. Prakt. Chem. — 1938. — Bd 150. — S. 153.
35. *Frank R. L., Seven R. P.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — Vol. 71. — P. 2629.
36. *Herzenberg J., Voccato G.* // Chem. Ind. (Milano). — 1958. — Vol. 80. — P. 248.
37. *Фарберов М. И., Кутын А. М., Уставицков Б. Ф., Шелякина Н. К.* // Ж. прикл. химии. — 1964. — Т. 37. — С. 661.
38. *Strain N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1923. — Vol. 54. — P. 1921.
39. *Butler D.* // J. Catal. — 1966. — Vol. 6. — P. 26.
40. *Общая органическая химия / Пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова.* — М.: Химия, 1985. — Т. 8. — С. 93.
41. *Тимова Н. А., Абаев Г. Н., Ветрова В. В., Уставицков Б. Ф., Денисова Г. К.* // Ж. прикл. химии. — 1973. — Т. 46. — С. 1566.
42. *Ивановский А. П., Шиханов В. А., Кутын А. М., Коршунов М. А.* Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. — Рига: Зинатне, 1976. — С. 86.
43. *Ивановский А. П., Шиханов В. А., Кутын А. М., Коршунов М. А.* // Ученые записки Ярославского технологического института. — 1973. — Т. 22. — С. 42.
44. *Ивановский А. П., Шиханов В. А., Кутын А. М., Коршунов М. А.* // Сборник научных трудов НИИМСК. — 1973. — № 1. — С. 42.
45. *Hunterburg W.* // J. Prakt. Chem. — 1936. — Bd 145. — S. 23.
46. *Tschitschibabin A.* // J. Prakt. Chem. — 1937. — Bd 148. — S. 266.
47. *Чичибабин А. Е., Мошкина П. А., Тяжелова Л. С.* // ЖРФХО. — 1924. — Т. 54. — С. 413.
48. *Falz J., Mahan J. E., White D.* // Petrol. Process. — 1952. — Vol. 7. — P. 1802.
49. *Pat. 2615022 US / Mahan J. E.* // C. A. — 1954. — Vol. 48. — P. 8270.
50. *Pat. 2745833 США / Stoops C. E., Becker C. E.* // РЖХим. — 1959. — 68715П.
51. *Pat. 2745835 США / Becker C. E.* // РЖХим. — 1959. — 68717П.
52. *Pat. 2749348 США / Mahan J. E., Stoops C. E.* // РЖХим. — 1958. — 58465П.
53. *Neuz A., Pironi M.* // Hydrocarbon Process. — 1968. — Vol. 47. — P. 107.
54. *Mahan J. E.* // Chem. Eng. Data Ser. — 1957. — Vol. 2. — P. 76.
55. *Мотода Ц., Омаэ Ц., Ямамото Х., Иосизэ Й.* // J. Chem. Soc. Jpn. — 1962. — Vol. 65. — P. 354; РЖХим. — 1964. — 1Н81.
56. *Панков А. Г.* // Промышленность синтетического каучука. — 1973. — № 8. — С. 8.
57. *Vanldik J., Buchmann G.* // Pharmazie. — 1969. — Bd 24. — S. 196.
58. *Ивановский А. П., Кутын А. М., Шиханов В. М.* Промышленные способы получения алкилпиридинов. Тематический обзор. ЦНИИТЭ-Нефтехим. — М., 1978.
59. *Фудзии К.* // Сумитомо кагаку. — 1977. — № 1. — С. 65.
60. *Finch H., Peterson E. A., Ballard S. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 2016.
61. *Katritzky A., Surry M.* // J. Chem. Soc. — 1970. — N 3. — P. 135.
62. *Сазитуллин Р. С.* // ХГС. — 1984. — № 4. — С. 563.
63. *Джоуль Д., Смит Т.* Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1975. — С. 120.
64. *Pat. 2766248 США / Mahan J. E., Becker C. E.* // РЖХим. — 1959. — 68716П.
65. *Pat. 2844583 США / Schnizer A. W., Stautzenberger A. L.* // РЖХим. — 1960. — 74420П.
66. *Pat. 2698849 США / Aries R. S.* // РЖХим. — 1955. — 35726П.
67. *Pat. 21536 Япония / Ямадо М., Тамако А., Хасимото Д., Вада Я.* // РЖХим. — 1963. — 18Н127П.
68. *Pat. 1208569 Англия / Charman H. B.* // РЖХим. — 1971. — 7Н221П.
69. *Motoda T.* // J. Chem. Soc. Jpn. — 1962. — Vol. 65. — P. 289.
70. *Pat. 39870 Япония / Кусуноки Я., Окадзаки Х., Сано Э.* // РЖХим. — 1972. — 18Н99П.
71. *Pat. 39871 Япония / Кусуноки Я., Окадзаки Х.* // РЖХим. — 1972. — 19Н133П.
72. *Заявка 48-22704 Япония / Тамано А., Доя М.* // РЖХим. — 1974. — 5Н166П.
73. *Заявка 48-22705 Япония / Тамано А., Доя М.* // РЖХим. — 1974. — 5Н167П.
74. *Pat. 2523580 US / Mahan J. E.* // C. A. — 1951. — Vol. 45. — 1628.
75. *Pat. 706816 GB / Dunn J. T.* // J. Appl. Chem. — 1954. — Vol. 4. — P. 635.
76. *Pat. 71550 ГДР / Baltz H., Moll K.-K., Vebel H.-J., Muhlstedt M.* // РЖХим. — 1971. — 1Н203П.
77. *Pat. 51-44946 Япония / Минато К., Нисигавы С.* // РЖХим. — 1977. — 12Н168П.
78. *Pat. 3946020 США / Minato Y., Nishikowa S.* // РЖХим. — 1976. — 21Н232П.
79. *Charman H., Rave J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1971. — N 3. — P. 476.
80. *Pat. 18387 Япония / Ога Т., Накадзима С., Китабатакэ М.* // РЖХим. — 1965. — 24Н96.

81. Акрамходжаев А., Калядин В. Г., Рахматова С. Ю., Мухаммед Ш. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов. — Саратов, 1992. — Ч. 2. — С. 87.
82. Селимов Ф. А., Ахметов А. Ж., Джемилев У. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1987. — № 9. — С. 2042.
83. Джемилев У. М., Гайсин Р. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 10. — С. 2332.
84. Ishiguro T., Kubota S. // J. Pharm. Soc. Jpn. — 1954. — Vol. 74. — P. 110.
85. Пат. 3412096 США / Adams C. R. // РЖХим. — 1970. — 6Н128П.
86. Shaw B. // J. Chem. Soc. — 1937. — N 1. — P. 300.
87. Пат. 8029 Япония / Kobayashi E. // РЖХим. — 1958. — 61927П.
88. Сирлибаев Т. С., Икрамов А., Нурманов С. Э., Холова Н. О. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1991. — Т. 34. — С. 102.
89. Baeyer A. // Ber. — 1869. — Bd 2. — S. 398.
90. Sherman L., Donald F. // Ind. and Eng. Chem. — 1955. — Vol. 47. — P. 789.
91. Stitz F. // Osterr. Chem. Ztg. — 1942. — Vol. 45. — P. 159; C. A. — 1944. — Vol. 38. — P. 2040.
92. Пат. 1020857 Англия / Campbell I., Corran J. A. // РЖХим. — 1967. — 1Н234П.
93. Пат. 2449340 ФРГ / Beschke H., Friedrich H., Schreyer G. // РЖХим. — 1977. — 3Н252П.
94. Пат. 179 Япония / Хатихама Й., Хаяси И. // РЖХим. — 1962. — 23Л48.
95. Пат. 17869 Япония / Сано С., Кога Г., Адзима С. // РЖХим. — 1968. — 18Н226П.
96. Пат. 1233987 Англия / Parks-Smith D. G. // РЖХим. — 1972. — 1Н137П.
97. Пат. 137102 ГДР / Beschke H., Friedrich H. // РЖХим. — 1980. — 9О107П.
98. Пат. 1240928 Англия / Nicolson A. // РЖХим. — 1972. — 1Н140П.
99. Пат. 1069368 Англия / Hall A. H. D. // РЖХим. — 1975. — 12Н215П.
100. Пат. 3634259 ФРГ / Holdrich W., Goetz N., Fouquet G. // РЖХим. — 1988. — 24Н152.
101. Заявка 61-53265 Япония / Ясуда С., Абэ Н. // РЖХим. — 1987. — 7Н183.
102. Пат. 887688 Англия / Hargrave K. R. // РЖХим. — 1964. — 5Н128П.
103. Пат. 136740 ГДР / Beschke H., Friedrich H. // РЖХим. — 1980. — 4О93.
104. Пат. 920526 Англия / Hargrave K. R. // РЖХим. — 1964. — 13Н135П.
105. Пат. 924527 Англия / Hargrave K. R. // РЖХим. — 1964. — 11Н155П.
106. Турабджанов С. М., Юсупов Д. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов. — Саратов, 1992. — Ч. 2. — С. 4.
107. Турабджанов С. М., Юсупов Д., Кучкарев А. Б. // IV Всесоюз. совещ. по хим. реактивам: Тез. докл. — 1991. — Т. 1. — С. 98.
108. Eliel E., McBride R., Kaufmann S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — Vol. 71. — P. 2629.
109. Farley C. P., Eliel E. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 34771.
110. Wiess M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 200.
111. Frank R. L., Riener E. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — Vol. 72. — P. 4182.
112. Кагарлицкий А. Д., Суворов Б. В., Рафиков С. Р. // ЖОХ. — 1959. — Т. 29. — С. 157.
113. Frank R., Seven R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1949. — Vol. 71. — P. 2693.
114. Лаздыньш И. А., Авотс А. А. Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. — Рига: Зинатне, 1976. — С. 93.
115. Meier R., Weache H. // Ber. — 1917. — Bd 50. — S. 422.
116. Чекулаева И. А., Кондратьева А. В. // Усп. химии. — 1965. — Т. 34. — С. 1583.
117. Пат. 504238 DDR / Nicodemus D. // Chem. Zentralblatt. — 1930. — Bd 11. — S. 2575.
118. Пат. 7319 Jpn. / Ishiguro T. // C. A. — 1956. — Vol. 50. — P. 9451.
119. Ishiguro T., Kitamura E., Kubota S., Tabata N. // J. Pharm. Soc. Jpn. — 1952. — Vol. 72. — P. 607; C. A. — 1953. — Vol. 47. — 2685.
120. Ishiguro T., Itaga M., Kubota S., Tabata N. // J. Pharm. Soc. Jpn. — 1952. — Vol. 72. — P. 711; C. A. — 1953. — Vol. 47. — 2685.
121. Ishiguro T., Kitamura E., Kubota S., Tabata N. // J. Pharm. Soc. Jpn. — 1951. — Vol. 71. — P. 556; C. A. — 1952. — Vol. 46. — 504.
122. Лукин Е. В., Мусакин А. П., Никандров Т. Н., Семанов Г. Н. // Ж. прикл. химии. — 1969. — Т. 42. — С. 2109.
123. Ахмеров К. Н., Юсупов Д., Абдурахманов А., Кучкаров А. Б. // ХГС. — 1975. — № 2. — С. 221.
124. Абдурахманов А. Автореф. дис... канд. хим. наук. — Ташкент, 1974.
125. Пат. 2744904 US / Cislak F. E., Wheeler W. R. // C. A. — 1956. — Vol. 50. — P. 1295.
126. Чичибабин А. Е. // ЖРФХО. — 1915. — Т. 47. — С. 703.
127. Котляревский И. Л., Верецагин Л. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1959. — № 4. — С. 715.
128. А. с. 116883 СССР / Верецагин Л. И., Котляревский И. Л. // Б. И. — 1959. — № 3.
129. А. с. 117787 СССР / Верецагин Л. И., Котляревский И. Л. // Б. И. — 1959. — № 12.
130. А. с. 121794 СССР / Верецагин Л. И., Котляревский И. Л. // Б. И. — 1959. — № 16.
131. Верецагин Л. И., Васильев Е. К., Нахманович А. С., Котляревский И. Л. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. — 1959. — № 6. — С. 89.

132. Котляревский И. Л., Васильев Е. К., Верещагин Л. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. — 1959. — № 9. — С. 52.
133. Pat. 1134 Jpn. / Kobayashi E. // С. А. — 1956. — Vol. 50. — 5845.
134. Pat. 2706730 US / Mahan J. E. // С. А. — 1955. — Vol. 49. — 2683.
135. Пат. 890957 ГДР / Krzikalla H., Woldan E. // РЖХим. — 1956. — 40881.
136. Pat. 896648 DDR / Krzikalla H. // С. А. — 1958. — Vol. 52. — P. 9221.
137. Pat. 2744903 US / Boettner H. // С. А. — 1957. — Vol. 51. — P. 495.
138. Guillaumin R. // Ann. Univ. Paris. — 1953. — Vol. 23. — P. 328; РЖХим. — 1954. — 34172.
139. Джамилев У. М. // Башкирский хим. журн. — 1994. — Т. 1. — С. 3.

Омский государственный университет,
Омск 664077

Поступило в редакцию 07.08.95