

УДК 547.551

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ

© 2021 г. А. Р. Байгузина\*, Р. И. Хуснутдинов

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия*  
*\*e-mail: Bayguzina2014@gmail.com*

Поступило в Редакцию 9 декабря 2020 г.  
После доработки 9 февраля 2021 г.  
Принято к печати 15 февраля 2021 г.

В обзоре систематизированы и обобщены литературные данные о современных методах N-алкилирования анилинов с использованием металлокомплексных и гетерогенных катализаторов на основе палладия, платины, родия, никеля, железа, меди, золота, нанесенных на носители, а также цеолитов, оксидов титана, железа, меди и алюминия. Рассмотрены реакции N-алкилирования анилинов алкилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, альдегидами, а также с помощью  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  и алкилирование альтернативными реагентами.

**Ключевые слова:** анилин, N-метиланилин, N-алкилирование, гомогенные и гетерогенные катализаторы

**DOI:** 10.31857/S0044460X2103001X

1. Введение	331
2. N-Алкилирование анилинов алкилгалогенидами	332
3. Алкилирование анилинов спиртами	333
4. N-Метилирование анилинов диметилкарбонатом	356
5. Восстановительное N-метилирование анилинов с помощью формальдегида	359
6. N-Метилирование анилинов с помощью $\text{CO}_2/\text{H}_2$	361
7. Необычные реакции N-алкилирования анилинов	364
8. Заключение	369

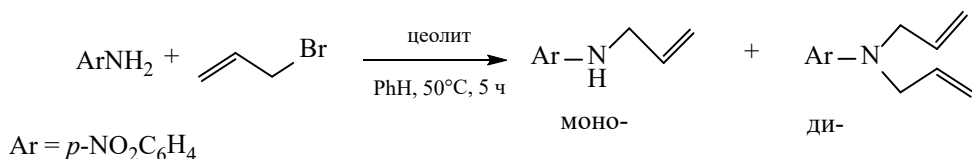
### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические амины являются важным классом органических соединений, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности при производстве медицинских препаратов, красителей, взрывчатых веществ, реактивных и ракетных топлив и стабилизаторов, фотоматериалов и др. В нефтеперерабатывающей промышленности ароматические амины используются в производстве беззольных антиокислительных и антидетонационных добавок и присадок к топливам, маслам, полимерам и латексам. Из ароматических аминов наибольший интерес для про-

изводства автобензина представляет N-метиланилин, как антидетонационная добавка. Кроме того, N-метиланилин используется в качестве сырья для синтеза красителей, полимеров, гербицидов, в качестве растворителя, медицинских препаратов, стабилизаторов пироксилиновых порохов. Нитрованием N-метиланилина нитрующей смесью получают тетрил – бризантное взрывчатое вещество для капсулей-детонаторов и промежуточных детонаторов.

N,N-Диметиланилин находит применение в промышленности при производстве полиэфирных смол, получении красителей (малахитовый зеле-

Схема 1.



цеолит, общий выход (%), соотношение моно-/ди-: NaY, 15%, 24:1; KY, 79%, 19:1; CsY, 3.6%, 100:1; NaX, 25%, 4.9:1; KX, 14%, 5.2:1.

ный, метиленовый голубой), взрывчатых веществ и в органическом синтезе [1]. Ценными промежуточными продуктами являются и другие N-алкилзамещенные анилины, которые находят применение в производстве пластиков, взрывчатых веществ, фотореактивов, пестицидов, стабилизаторов, красителей, лекарственных препаратов, полимеров, растворителей [2–4].

Учитывая важное практическое значение N-моно- и N,N-диалкиланилинов, разработка высокоэффективных методов их синтеза с использованием катализаторов является актуальной задачей современной органической химии. Достижения и успехи в N-алкилировании анилинов частично освещены в монографиях и обзорах [4–23]. Как показывает анализ литературы, количество работ по N-алкилированию анилинов с использованием гетерогенных и металлокомплексных катализаторов расширяется с каждым годом, что и побудило нас попытаться обобщить данные о новых достижениях в этой области. Привлечение металлокомплексных катализаторов и их импрегнированных форм обусловлено тем, что с их помощью решаются задачи снижения температуры вплоть до комнатной, вовлечения в реакцию функционально замещенных анилинов и спиртов сложного строения и увеличения селективности процесса по моно- и диалкиланилинам. Это особенно важно для N-метил- и N,N-диметиланилинов, которые имеют близкие температуры кипения (195.6 и 194°C), и выделение их в индивидуальном виде из смеси очень затруднительно.

В обзоре рассмотрены последние достижения по использованию цеолитов различных марок, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и комплексов Pd, Ru, Ir, Mn, Fe, Co, Ni и Cu в N-алкилировании анилинов с обсуждением механизмов реакции.

Алкилирование является одной из важнейших реакций, которая широко используется в промыш-

ленности для производства широкого спектра химических веществ [24, 25]. N-Алкилирование (метилование) ароматических аминов является сложным процессом с каталитической точки зрения, так как ароматические амины значительно менее активно, чем алифатические амины, вступают в реакцию N-алкилирования [26].

Согласно литературным данным, методы получения N-алкилзамещенных анилинов можно условно разделить на шесть групп: N-алкилирование анилинов алкилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, восстановительное N-метилование анилинов с помощью формальдегида, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> и необычные реакции N-алкилирования анилинов под действием гетерогенных и гомогенных металлокомплексных катализаторов.

## 2. N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

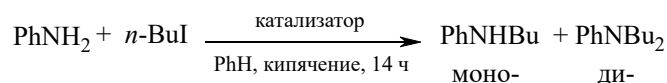
Эффективными катализаторами избирательно-го моно-N-алкилирования первичных ароматических аминов алкилгалогенидами являются цеолиты X и Y (схема 1) [27–30].

N-Алкилирование анилина алкилгалогенидами RX (R = Me, Et, Bn; X = Cl, Br, I) в ацетонитриле осуществлено в работе [31]. Катализатором служил цеолит Celite, промотированный с помощью CsF.

Цеолиты KX и NaY катализируют N-алкилирование анилина с помощью BuI (схема 2) [28]. Реакция протекает при кипячении в бензоле в течение 14 ч. Выход смеси моно- и дибутиланилинов составляет 58–67% в зависимости от природы цеолита.

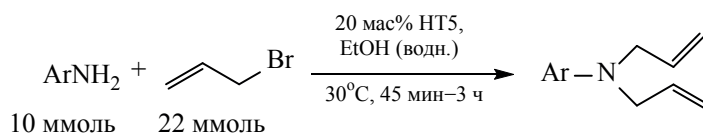
В работе [32] описано селективное N-алкилирование анилина бензил- и аллилбромидами под действием катализатора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>O (приготовлен смешением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с KNO<sub>3</sub>) в ацетонитриле при

Схема 2.



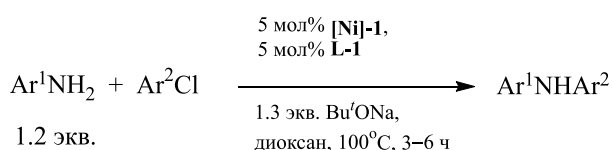
катализатор, выход (%), соотношение моно-/ди-: KX, 67%, 97:1; NaY, 58%, 120:1.

Схема 3.

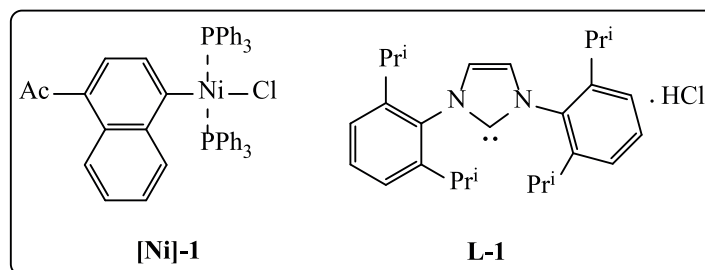


Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-AcC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (44–80%); 2-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (10%).

Схема 4.



Ar<sup>1</sup> = Ph: Ar<sup>2</sup> = 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (78%), PhCOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (90%);  
Ar<sup>2</sup> = Ph: Ar<sup>1</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (99%), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (92%).



30°C. Выходы N,N-дибензил- и N,N-диаллиланилинов составили 72 (за 7 ч) и 85% (за 1 ч) соответственно. Катализатор сохраняет высокую активность при повторном использовании.

Магний-алюминиевые гидротальциты (HT5, Mg/Al = 53) способствуют двукратному N-алкилированию анилина и его производных аллилбромидом в водном этаноле в мягких условиях (схема 3). Гидротальциты можно легко регенерировать и использовать повторно [33].

Как известно, связь C–галоген в арилгалогенидах является более прочной, чем в алкилгалогенидах. Примеры использования цеолитов для N-ариллирования анилинов с помощью AgX немногочисленны. Указанная проблема решена с использованием металлокомплексных катализаторов. Так, воздушно- и влагостойкие комплексы Ni(II)-(σ-арил) [Ni]-1, стабилизированные N-гетероциклическими карбеновыми лигандами L-1, использованы для алкилирования анилинов арилхлоридами в мягких условиях (схема 4) [34].

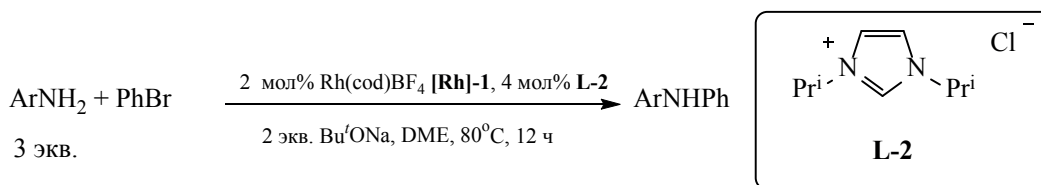
Комплекс родия Rh(cod)BF<sub>4</sub> [Rh]-1 в сочетании с N-гетероциклическим карбеновым лигандом L-2 проявил высокую каталитическую активность в N-ариллировании замещенных анилинов бромбензолом (схема 5) [35].

Каталитическая система CuI–пролинамид L-3 использована для N-ариллирования алифатических и ароматических аминов арилгалогенидами в водных средах. Реакция проходит в мягких условиях на воздухе с участием широкого круга функционально замещенных анилинов (схема 6) [36].

### 3. N-АЛКИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ СПИРТАМИ

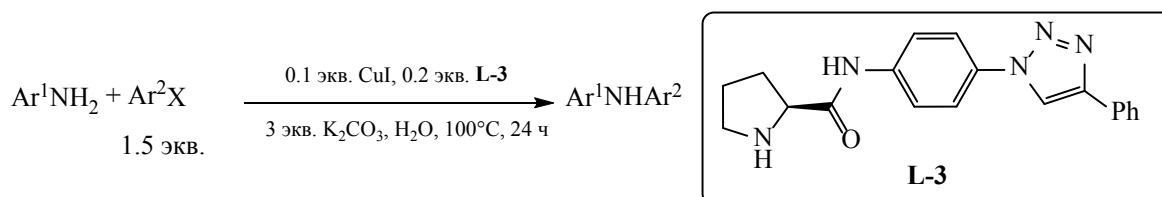
Более удобными алкилирующими агентами, чем алкилгалогениды, являются спирты, так как они дешевле и менее токсичны. При алкилировании аминов с их участием не образуются соли, утилизация которых может быть проблематичной. Побочным продуктом при алкилировании аминов спиртами является вода. На N-алкилировании

Схема 5.



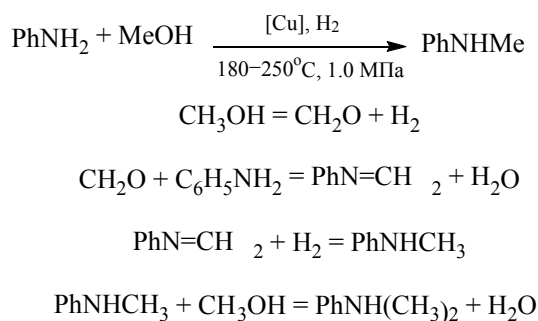
Ar = 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (81%), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (51%); cod = 1,5-циклооктадиен, DME = 1,2-диметоксиэтан.

Схема 6.



Ar<sup>1</sup> = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeO-4-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; X = I,  
Ar<sup>2</sup> = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (75–78%); X = Br, Ar<sup>2</sup> = 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (70%).

Схема 7.



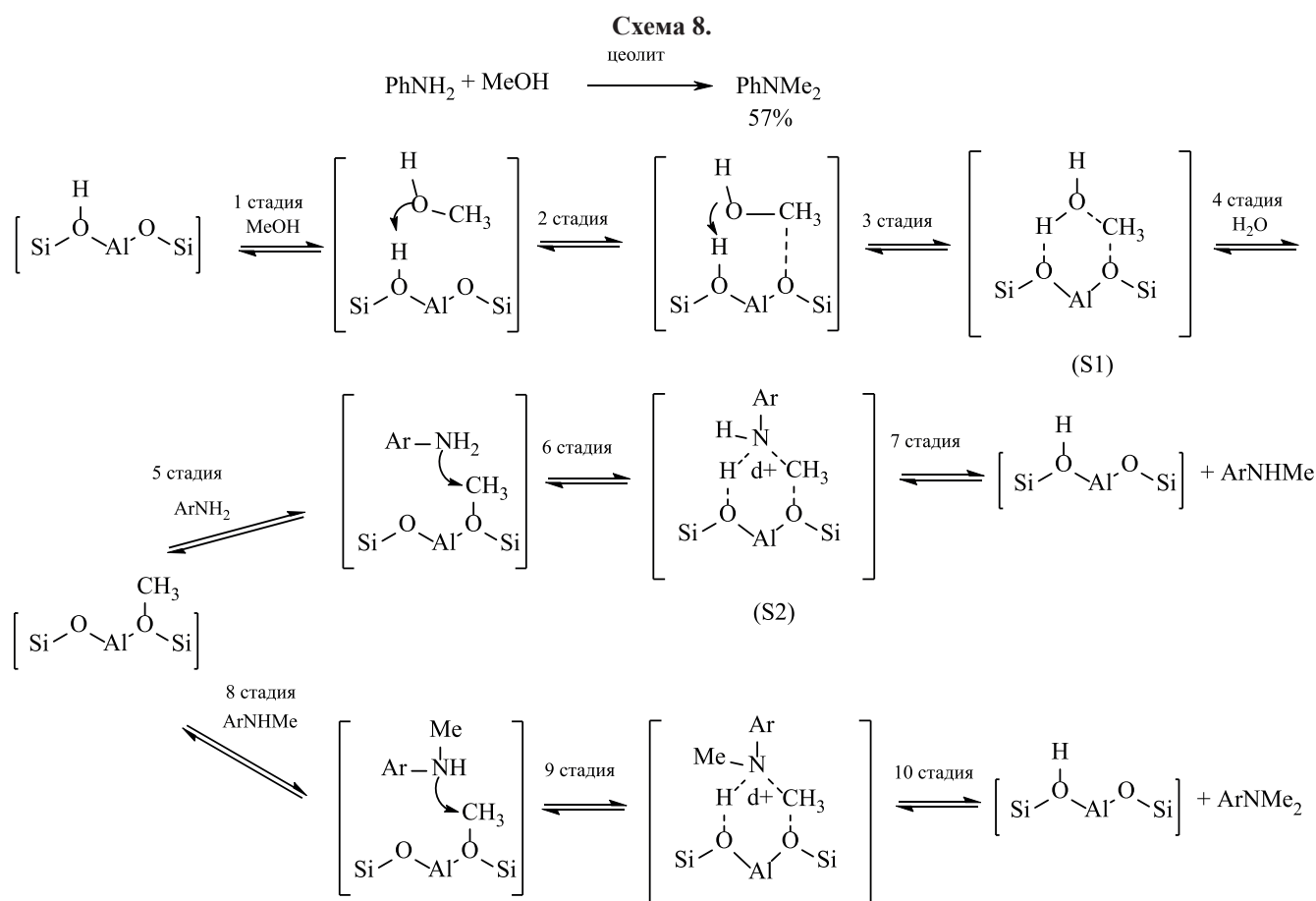
метанолом основано производство метиламинов из аммиака и метанола. Таким способом в мире производится ~500 000 тонн/год метиламина, диметиламина и триметиламина. Реакция слабо избирательная, требующая разделения указанных трех продуктов. Еще один класс N-алкилирующих агентов, не содержащих галоген, – это эпоксиды. В частности, эпоксид этилена используется при производстве этаноламинов.

Успехи по N-алкилированию анилина спиртами с помощью твердых кислотных катализаторов, такими как цеолиты, оксиды металлов и их модифицированных форм обсуждаются подробно в обзоре [37]. Природа, элементный состав и структурные особенности указанных катализаторов, действи-

тельно, играют важную роль в управлении конверсией исходных субстратов и селективностью реакции N-алкилирования анилинов спиртами [37, 38].

Основным промышленным способом получения N-метиланилина является парофазное каталитическое алкилирование анилина метанолом в присутствии медьсодержащего гидрирующего-дегидрирующего катализатора в атмосфере водорода. В Российской Федерации данный процесс реализован в 1996 г. в ОАО «Волжский оргсинтез» (г. Волжский). Механизм процесса может быть представлен схемой 7.

Недостатком этого способа является низкая селективность по N-метиланилину (обычно ниже 90%), кроме того, используемые катализаторы



быстро теряют активность и требуется их частая регенерация. В качестве побочного продукта образуется N,N-диметиланилин 2–3% [39].

В работе [40] для проведения N-метилирования анилина метанолом использованы мезопористые молекулярные сита Al-MCM-41 с модулем Si/Al от 15 до 40. Реакция проходит неселективно с образованием смеси N-метиланилина и N,N-диметиланилина в соотношении (3–4):1.

В работе [41] для N-метилирования аминов, в частности анилина, использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -морденит в качестве катализатора. Процесс проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 270°C, 10 бар и соотношении метанол:амин = 4:1. В этих условиях селективность реакции по N,N-диметиланилину составила 57% при конверсии анилина 64%.

На схеме 8 приведен вероятный механизм реакции. По мнению авторов [41], процесс начинается

с координации метанола на кислотном центре цеолита (стадия 1), затем метильной группы на атоме кислорода (стадия 2). После стадии 3 образуется шестичленное переходное состояние, благоприятное для выделения воды (стадия 4) за счет протона цеолита и  $\text{OH}^-$ -группы от метанола. На стадии 5 анилин атакует метильную группу с формированием нового шестичленного комплекса. Последний распадается (стадия 7) с выделением целевого N-метиланилина и протонированной формы цеолита, который продолжает цикл. По аналогичной схеме происходит образование N,N-диметиланилина.

Авторами работы [42] осуществлен синтез N,N-диметиланилина взаимодействием анилина с метанолом (1:3) под действием цеолита типа X (RHO-цеолит) и L (цеолит S,K-LTL) при 400°C. Выход N,N-диметиланилина составил 95%.

N-Алкилирование анилина метанолом катализирует  $\gamma$ -оксид алюминия [43]. Селективность реакции зависит от температуры: ее повышение

Схема 9.

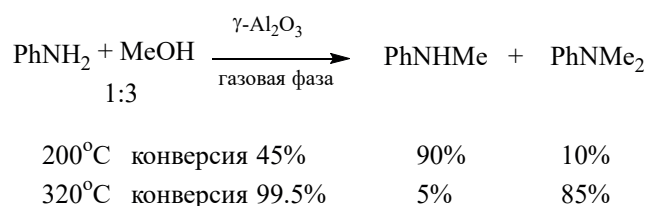
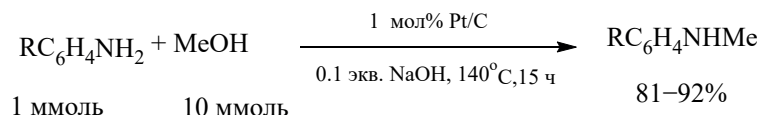


Схема 10.



R = H, 4-Me, 4-Bu<sup>t</sup>, 4-MeO, 4-F, 4-Cl.

способствует образованию N,N-диметиланилина (схема 9).

В работе [44] N-метилирование анилина метанолом в газовой фазе в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  осуществлено при температуре 300–400°C.

Жидкофазное N-метилирование анилина метанолом обычно проводят в присутствии минеральных кислот, из которых чаще всего используют серную и соляную. Реакцию проводят в автоклавах под давлением свыше 3 МПа и при температуре 180–220°C [45, 46].

В литературе имеются сведения об использовании в процессах алкилирования анилина и его производных спиртами большого семейства гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов: платины Pt/C [47]; палладия Pd/C [48], Pd/TiO<sub>2</sub> [49, 50], PdZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [51], Pd/AlO(OH) [52], Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53]; никеля NiO/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54], Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [54], NiCuFeOx [55], Ni@ [56]; железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [57], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeO [58], Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> [59]; серебра Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [60], Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [61], Ag<sub>6</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>33</sub> [62], Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O [63], Ag/GO (оксид графена) [64]; золота Au/TiO<sub>2</sub> [65–67] и меди Cu/SiO<sub>2</sub> [68], CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39], CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO [69], Cu-Mo/TiO<sub>2</sub> [70], Cu<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [71], гидротальцита (CuAl-HT) [72], Cu(OH)<sub>2</sub>-Al(OH)<sub>3</sub> [73] (см. таблицу). Перечень использованных переходных металлов неслучаен, все они обладают дегидрирующими и гидрирующими свойствами и можно предположить, что ключевой стадией процесса является дегидрирование спирта с образова-

нием альдегида. Активным катализатором метилирования анилинов с помощью метанола является платина на угле. Так, в работе [47] осуществлено селективное N-монометилирование анилина и замещенных анилинов метанолом с использованием наночастиц Pt, нанесенных на активированный уголь (Pt/C) в присутствии основания NaOH. Выходы соответствующих N-метиланилинов составляют 81–92% (схема 10). Катализатор Pt/C сохраняет высокую селективность при повторном использовании.

Предложен вероятный механизм реакции, который приведен на схеме 11. Вначале метанол дегидрируется с выделением формальдегида и двух атомов водорода, закрепленных на поверхности Pt. Для успешного протекания реакции необходимо присутствие промотора – NaOH, который способствует дегидрированию метанола через депротонирование. В ряде работ в качестве основания вместо NaOH использованы NaOMe, Bu<sup>t</sup>OK, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На следующей стадии CH<sub>2</sub>O реагирует с амином, давая имин (стадия 2). На конечной стадии происходит гидрирование имина **1** с образованием N-метиланилина. Как известно, конденсация формальдегида с первичными аминами с образованием имина **1** протекает легко. Кинетические результаты в сочетании с расчетами методом теории функционала плотности (DFT) свидетельствуют о том, что высокая эффективность Pt/C обусловлена умеренной прочностью связи металл–водород Pt [47].

## N-Алкилирование анилинов спиртами под действием катализаторов

Анилин XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , где X	Спирт ROH	Катализатор	T, °C	Время, ч	Основание	Дополнительные условия	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHR или XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NR <sub>2</sub> (выход, %)	Литературная ссылка
H	MeOH	Pd/C	150	12	NaOMe	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (92)	[74]
4-Me	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (91)	« «
3-Me	« «	« «	« «	« «	« «	–	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (90)	« «
2-Me	« «	« «	« «	16	« «	–	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (90)	« «
4-Et	« «	« «	« «	12	« «	–	4-EtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (90)	« «
4-Pr <sup>i</sup>	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-Pr <sup>i</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (91)	« «
2-Pr <sup>i</sup>	« «	« «	« «	18	« «	–	2-Pr <sup>i</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (91)	« «
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (92)	« «
2-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	2-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (92)	« «
4-F	« «	« «	« «	12	« «	–	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (84)	« «
4-Cl	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (70)	« «
4-Br	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (58)	« «
H	« «	Pd/C	130	« «	<i>t</i> -BuOK	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (95)	[75]
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (96)	« «
4-Me	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (98)	« «
H	BnOH	Pd/C	reflux	24	HCO <sub>2</sub> Na	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (74)	[48]
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (88)	« «
H	MeOH	« «	« «	« «	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (63)	« «
« «	Pr <sup>n</sup> OH	« «	« «	« «	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHPr <sup>n</sup> (67)	« «
« «	BnOH	PdZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	0.5	–	1 атм. Ag	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (99)	[51]
« «	CyOH	« «	« «	8	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCy (84)	« «
« «	Oct <sup>n</sup> OH	« «	« «	6	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOct (91)	« «
« «	BnOH	Pd/AlO(OH)	90	20	« «	1 атм. H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (84)	[52]
« «	Oct <sup>n</sup> OH	Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	24	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOct (86)	[53]
« «	« «	« «	170	18	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NOct <sub>2</sub> (95)	« «
« «	EtOH	Pd/TiO <sub>2</sub>	25	3	« «	УФ облучение	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHEt (95)	[50]
« «	Bu <sup>n</sup> OH	« «	« «	4	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBu (91)	« «
« «	BnOH	« «	« «	6	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (92)	« «
3-Me	« «	« «	« «	12	« «	« «	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (97)	« «
4-Me	« «	« «	« «	14	« «	« «	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (82)	« «
4-Cl	« «	« «	« «	12	« «	« «	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (82)	« «
2-Cl	« «	« «	« «	« «	« «	« «	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (95)	« «
4-MeO	« «	« «	« «	16	« «	« «	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (82)	« «
3-MeO	« «	« «	« «	12	« «	« «	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (96)	« «
H	MeOH	Pt/C	140	15	NaOH	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (92)	[47]
4-Me	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (91)	« «
4-Bu <sup>t</sup>	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-Bu <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (90)	« «
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (96)	« «
4-F	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (88)	« «
4-Cl	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (81)	« «

(Продолжение)

Анилин XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , где X	Спирт ROH	Катализатор	T, °C	Время, ч	Основание	Дополнительные условия	XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHR или XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NR <sub>2</sub> (выход, %)	Литературная ссылка
H	Oct <sup>n</sup> OH	NiO/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144	3	–	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOct <sup>n</sup> (99)	[54]
« «	« «	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	« «	« «	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHOct <sup>n</sup> (60)	« «
« «	EtOH	NiO/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	« «	24	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHEt (87)	« «
« «	BnOH	NiO/θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	« «	5	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (99)	[54]
« «	CyOH	« «	130	24	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCy (94)	« «
« «	« «	NiCuFeOx	144	« «	–	Ампула	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCy (98)	[55]
« «	BnOH	« «	« «	« «	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (94)	« «
4-Me	MeOH	« «	« «	« «	« «	« «	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHMe (89)	« «
H	BnOH	Ni@ <sup>a</sup>	183- 184	6	–	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (76)	[56]
« «	Hex <sup>n</sup> OH	Ni@ <sup>a</sup>	Reflux	« «	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHHex <sup>n</sup> (87)	« «
« «	BnOH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90	2	Bu <sup>1</sup> OK	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (88)	[57]
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (84)	« «
H	« «	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /FeO	40	0.5	Bu <sup>1</sup> OK	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (95)	[58]
« «	Ph <sub>2</sub> CHOH	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	85	6	–	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCHPh <sub>2</sub> (92)	[59]
H	MeOH	CuO–Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	1.4 ч <sup>-1</sup>	« «	В потоке	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (97%)	[39]
H	Bu <sup>n</sup> OH	Cu/SiO <sub>2</sub>	280	0.4 ч <sup>-1</sup>	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBu <sup>n</sup> (96%)	[68]
H	EtOH	CuO–ZnO– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaO	230	0.4 г/ч	« «	В потоке/H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHEt (84.5)	[69]
H	MeOH	Cu–Mo/TiO <sub>2</sub>	25	21	« «	УФ облучение	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NMe <sub>2</sub> (46)	[70]
H	« «	Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	300	3.58 ч <sup>-1</sup>	« «	В потоке	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHMe (59)	[71]
4-MeO	« «	Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	« «	« «	« «	« «	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (34)	« «
H	BnOH	CuAl–HT <sup>b</sup>	160	9	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (91)	[72]
4-MeO	« «	« «	« «	« «	« «	–	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHBn (97)	« «
H	« «	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (99)	[60]
« «	« «	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	26	NaN	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (82)	[61]
« «	Dec <sup>n</sup> OH	Ag <sub>6</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>33</sub>	160	20	Bu <sup>1</sup> OK	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHDec <sup>n</sup> (84)	[62]
« «	BnOH	« «	« «	12	« «	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (93)	« «
« «	« «	Ag/GO <sup>b</sup>	100	12	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (99)	[64]
« «	« «	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	144	24	–	–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (94)	[63]
« «	« «	Au/TiO <sub>2</sub>	110	14	–	5 атм. N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBn (92)	[67]
« «	MeOH	« «	20	4	–	УФ облучение	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NMe <sub>2</sub> (61)	[66]
« «	EtOH	« «	« «	« «	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHEt (74)	« «
« «	Pr <sup>n</sup> OH	« «	« «	« «	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHPr <sup>n</sup> (89)	« «
« «	Bu <sup>n</sup> OH	« «	« «	« «	« «	« «	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHBu <sup>n</sup> (87)	« «

<sup>a</sup> Ni@ – наночастицы никеля;<sup>b</sup> CuAl–HT – гидротальцит;<sup>c</sup> GO – оксид графена.



Схема 11.

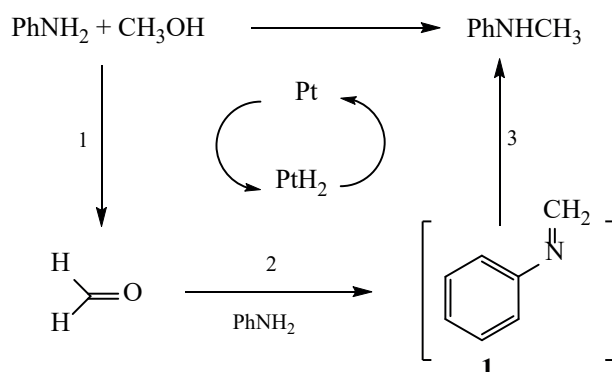


Схема 12.

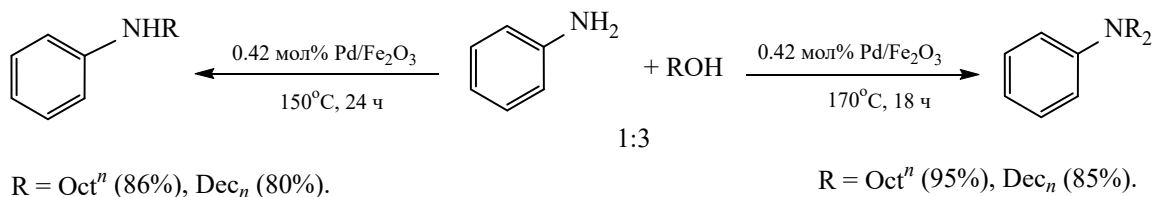
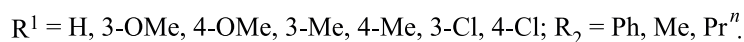
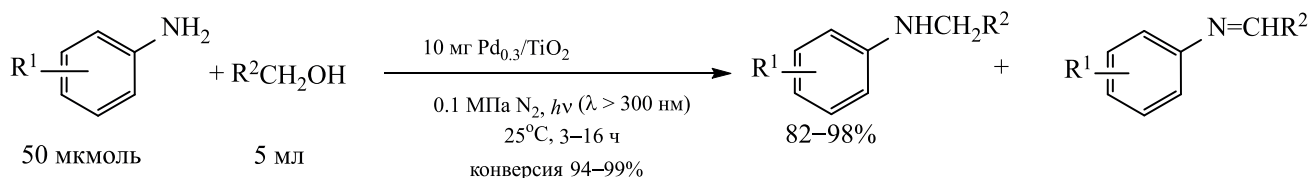


Схема 13.



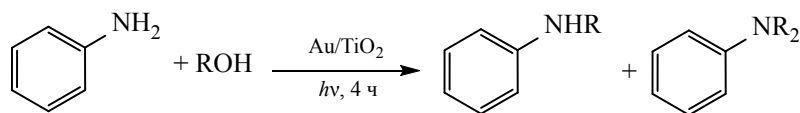
Катализаторы алкилирования анилинов спиртами на основе переходных металлов имеют перед кислотами и цеолитами три важных преимущества: возможность проведения реакции при более низкой температуре, возможность управления селективностью и толерантность к функциональным группам в молекулах анилинов и спиртов, что позволило вовлечь в реакцию широкий ассортимент субстратов различного строения (см. таблицу). Проблема селективности особенно остра для получения N-метил- и N,N-диметиланилинов, которые имеют близкие температуры кипения: 195.6 и 194°C и их выделение из смеси в индивидуальном виде очень затруднительно.

Катализаторы на основе палладия Pd/C, Pd/AlO(OH), Pd/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют активность в алкилировании анилинов спиртами

в широком интервале температур 90–170°C (см. таблицу). Так, в присутствии Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличение температуры до 170°C приводит к двукратному N-алкилированию анилина 1-октанолом и 1-деканолом даже при менее продолжительном нагревании (схема 12) [53].

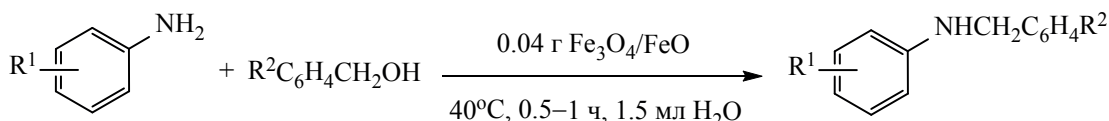
Известно, что катализатор Pd/TiO<sub>2</sub> при УФ облучении ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) способствует N-моноалкилированию анилина и его производных спиртами: этанолом, n-бутанолом и бензиловым спиртом в мягких условиях при 25°C [50]. В этих условиях соответствующие N-метиланилины получены с количественным выходом (схема 13). В аналогичных условиях (Pd/TiO<sub>2</sub>,  $h\nu$ , 15–20 ч) метанол реагирует с анилином, давая N,N-диметиланилин с выходом 81% [49].

Схема 14.



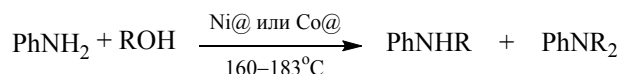
R = Me (соотношение моно-/ди- = 5.5:60.7%), Et (74.4:8.9%), Pr<sup>n</sup> (89.1:2.4%),  
Bu<sup>n</sup> (87.8:0%), Hex<sup>n</sup> (52.5:0%).

Схема 15.



R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup> = H (95%), 4-MeO (91%), 4-Ac (39%), 3-NO<sub>2</sub> (82%), 4-NO<sub>2</sub> (61%), 4-Br (81%), 4-Cl (69%),  
4-F (39%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-Me (91%), 4-MeO (94%), 4-Cl (92%), 4-NO<sub>2</sub> (78%), 2-NO<sub>2</sub> (70%).

Схема 16.



Ni@: R = Bn (соотношение моно-/ди- = 46.6:44%), Oct<sup>n</sup> (38.5:15.5%), Hex<sup>n</sup> (87:3.5%);

Co@: R = Bn (36:15%).

УФ облучение активирует и золотосодержащий катализатор Au/TiO<sub>2</sub>. Фотокаталитическое N-алкилирование анилина алифатическими первичными спиртами в присутствии Au/TiO<sub>2</sub> проходит в мягких условиях (50°C, 4 ч) [66]. В случае метанола основным продуктом реакции является N,N-диметиланилин. Этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-гексанол дают моноалкилпроизводные (схема 14).

Весьма активным катализатором N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом и его производными являются наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые были получены из солей Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> под воздействием внешнего магнитного поля (ЭМП). Реакция проходит при 40°C и завершается через 0.5–1 ч (схема 15). Разделение катализатора и продуктов реакции производили с помощью внешнего магнита, извлекая таким образом более 95% катализатора. Катализатор сохраняет свою активность в 4 повторных опытах [58]. Аналогичная реакция анилина с алифатическими спиртами (метанолом и этанолом) протекает с умеренными выходами, 58 и 60% (40°C, 3 ч).

Авторами работы [56] осуществлено алкилирование анилина спиртами с использованием в качестве катализатора наночастиц кобальта и никеля с размером менее 20 нм, способных образовывать однородный коллоидный раствор. Установлено, что в ходе реакции образуются как вторичные, так и третичные амины (схема 16). Реакция проходит при повышенной температуре (≥150°C), и поэтому данный способ в лабораторных условиях пригоден лишь для высококипящих спиртов и аминов.

Особое место среди катализаторов N-алкилирования анилинов занимают циклопентадиенкарбонильные комплексы железа (комплексы Кнолкера) [Fe]-1–[Fe]-6, формулы которых приведены на схеме 17 [57, 76–83]. Они принадлежат к уникальному классу комплексов, один из лигандов которых принимает непосредственное участие в каталитическом процессе на стадии переноса водорода, что делает излишним использование дополнительного реагента – оснований, которые путем депротонирования способствуют дегидрированию спиртов с образованием альдегидов. Правда, в отсутствие

Схема 17.

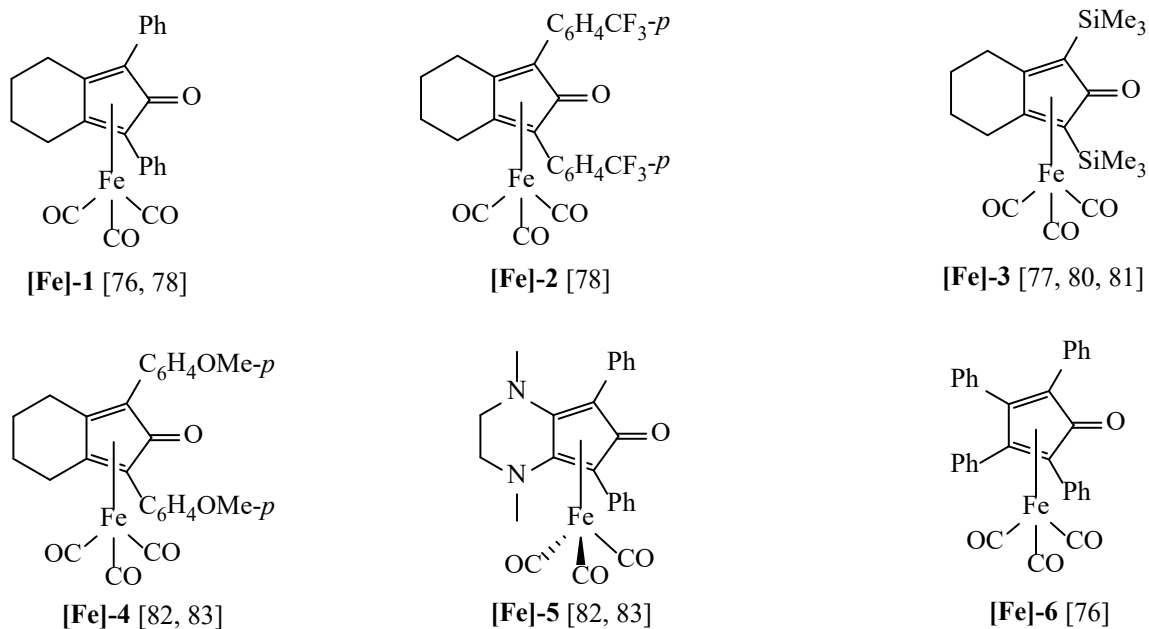
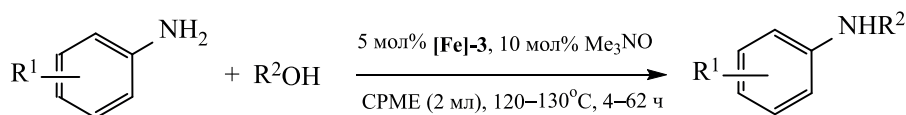


Схема 18.



$R^2 = \text{Pent}^n$ ,  $R^2 = \text{H}$  (90%), 4-MeO (91%), 2-MeO (42%), 2-Me (49%), 4-Me (91%), 4-OH (94%), 2-F (13%), 4-F (77%), 4-Cl (76%), 2-NH<sub>2</sub> (52%), 3-NH<sub>2</sub>-4-Me (52%), 3-Me-4-Br (58%), 4-CO<sub>2</sub>Me (0%), 4-NO<sub>2</sub> (0%), 4-CN (0%);  $R^2 = 4\text{-MeO}$ ,  $R^2 = \text{Oct}^n$  (69%), Et (85%), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph (75%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH (74%), (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OH (43%), Bn (12%), Pr<sup>i</sup> (12%), Cy (14%). CPME = циклопентилметилловый эфир.

оснований приходится увеличивать расход комплексов [Fe]-1–[Fe]-6 до 10 мол%. При более низких концентрациях [Fe]-1–[Fe]-6 для достижения высоких выходов целевых продуктов используются основания, например CsOH [82], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [83] или Bu<sup>t</sup>OK [57].

Комплексы Кнолкера толерантны по отношению к большинству функциональных групп как в молекулах замещенных анилинов, так и спиртов, что позволяет ввести в реакции больший ассортимент указанных субстратов. Так, в работе [81] осуществлено N-алкилирование анилинов с помощью спиртов, катализируемое комплексом железа [Fe]-3 (схема 18).

На схеме 19 приведен вероятный механизм реакции. Стартовой стадией является атака комплекса [Fe]-3 оксидом триметиламина, приводящая

к освобождению вакантного места в комплексе [Fe]-3. На следующей стадии происходит дегидрирование спирта **2** в альдегид **3**, а акцептором одного атома водорода служит циклопентадиеновый лиганд. Далее происходит конденсация альдегида с амином с образованием имина **4**. Процесс завершается гидрированием имина. Донором двух атомов водорода служит комплекс [Fe]-7 (схема 19).

Для успешного N-алкилирования анилина и его производных метанолом (схема 20), который дегидрируется с трудом в присутствии комплекса Кнолкера [Fe]-5 требуются особые условия: присутствие основания (CsOH) и водорода. Согласно расчетам DFT, молекулярный водород действует не только как восстановитель, но и как реагент для смещения термодинамического равновесия [82].

Схема 19.

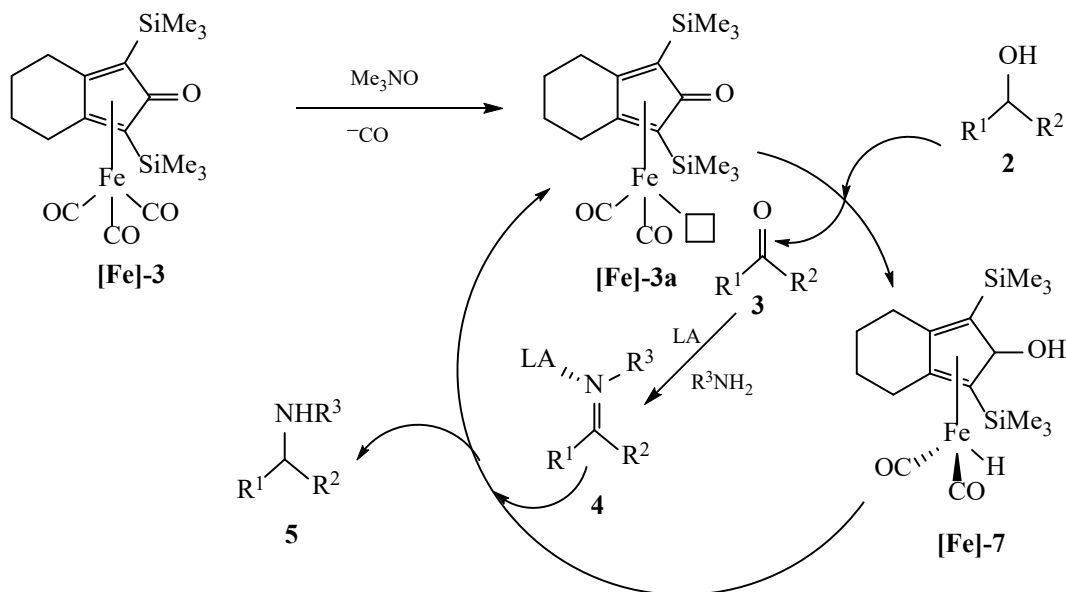
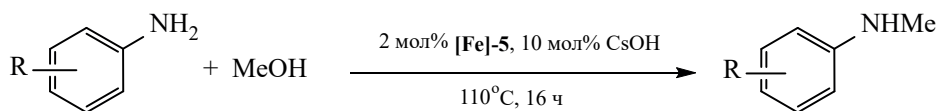
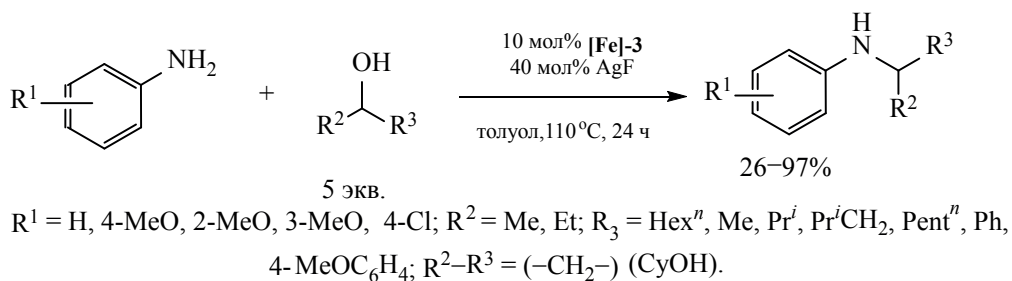


Схема 20.



$\text{R} = \text{H}, 4\text{-MeO}, 4\text{-Me}, 4\text{-Br}, 3\text{-Br}, 2,5\text{-(CF}_3)_2$  (94–99%);  $\text{R} = 4\text{-I}, 4\text{-CN}$  (87%).

Схема 21.



Согласно авторам [77], фторид серебра оказывает промотирующее действие по отношению к комплексу Кнолкера **[Fe]-3**. В присутствии системы **[Fe]-3–AgF** удалось осуществить N-алкилирование анилина и его производных вторичными спиртами (схема 21).

Присутствие оснований не требуется при использовании в качестве катализатора N-алкилирования гидридного комплекса железа **[Fe]-8** (схема 22) [84].

Высокую активность в N-алкилировании анилина и его производных вторичными спиртами проявил перхлорат железа, нанесенный на силикагель  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{SiO}_2$  (схема 23) [59].

Согласно работе [85], бромид железа катализирует N-алкилирование анилина бензиловым спиртом в присутствии лиганда – DL-пироглютаминной кислоты – в среде 1,2,4-триметилбензола (1,2,4-ТМБ) **L-4**. Выход N-бензилаанилина составил 85% (схема 24).

Схема 22.

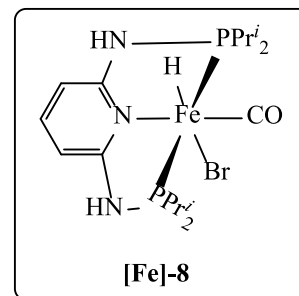
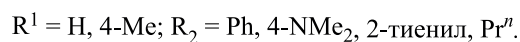
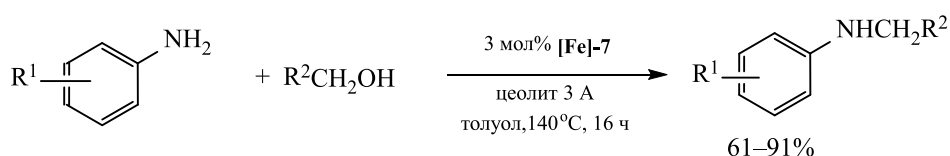


Схема 23.

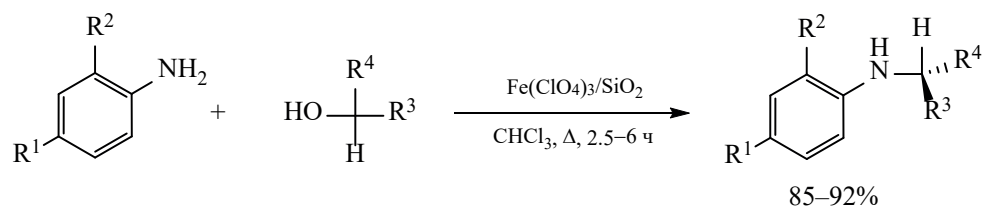


Схема 24.

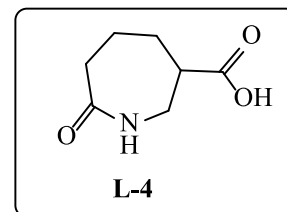
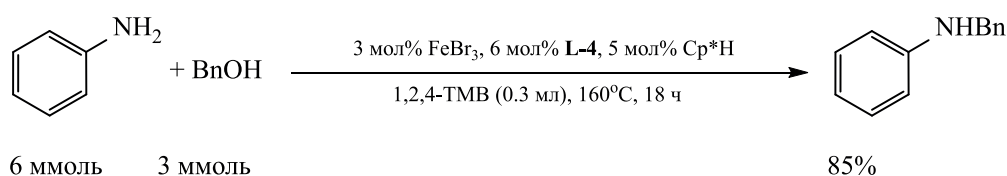
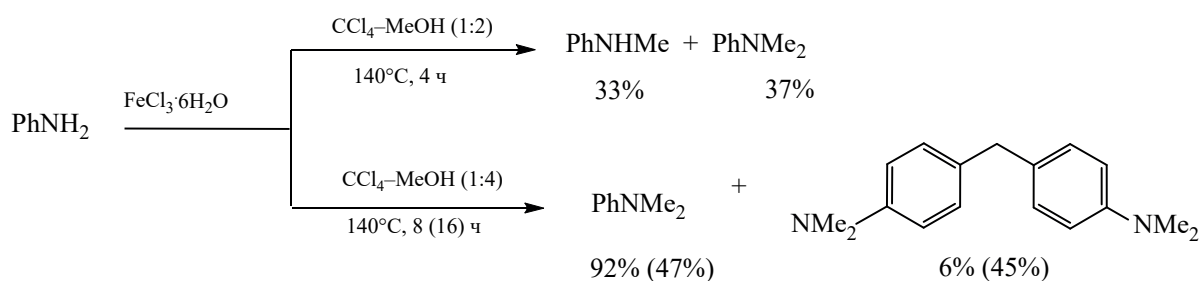


Схема 25.



В работе [86] синтез N-метил- и N,N-диметилзамещенных анилинов осуществлен взаимодействием анилина с метанолом в присутствии катализатора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в среде  $\text{CCl}_4$ . Так, при  $140^\circ\text{C}$  через 4 ч (соотношение  $\text{CCl}_4:\text{MeOH} = 1:2$ ) продуктами реакции являются N-метил-, N,N-диметиланилины, которые образуются в эквимолярном количестве. Через 8 ч основным продуктом реакции становится N,N-диметиланилин (схема 25).

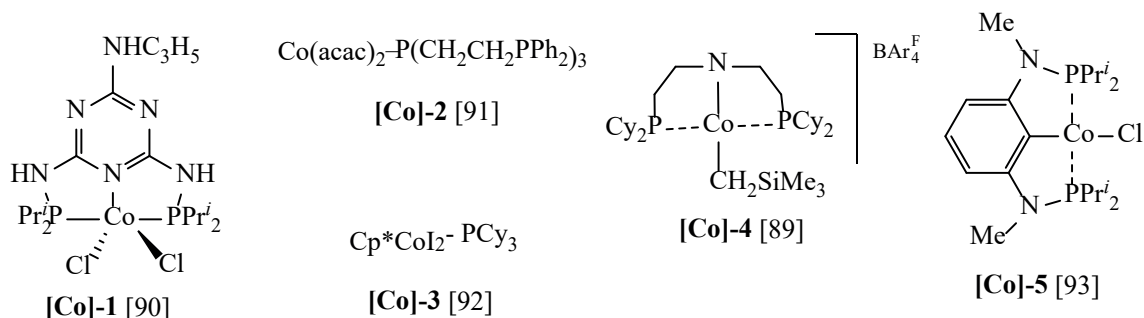
Реакция проходит в отсутствие оснований и при обязательном присутствии  $\text{CCl}_4$ , поэтому авторы считают, что алкилирующим агентом в исследуемой реакции выступает метилхлорид, образование которого можно представить схемой 26.

В случае 1,4-бутан- и 1,5-пентандиолов реакция также не останавливается на стадии N-алкилирования анилинов, а завершается образованием N-арилпирролидинов и N-арилпиперидинов [87, 88].

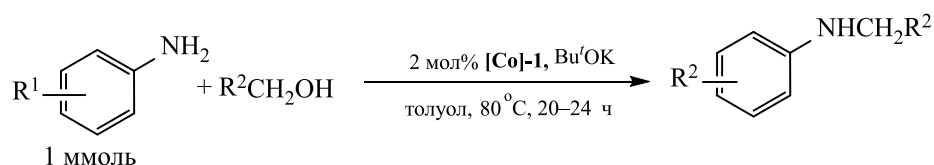
## Схема 26.



## Схема 27.

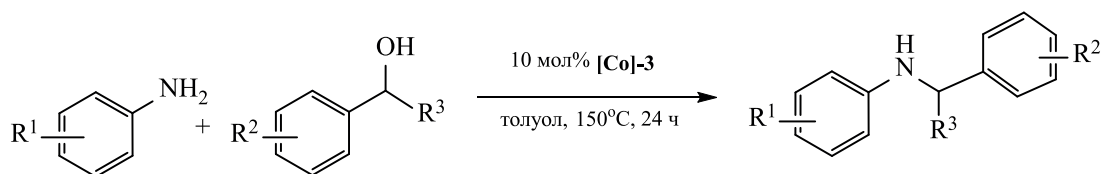


## Схема 28.



$R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Pr}^n$  (90%),  $\text{Pent}^n$  (82%),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_3$  (86%),  $\text{Ph}$  (90%),  $4\text{-FC}_6\text{H}_4$  (84%),  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$  (72%),  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$  (53%),  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$  (94%),  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  (88%),  $4\text{-MeSC}_6\text{H}_4$  (71%),  $4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4$  (93%);  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^1 = 4\text{-F}$  (86%),  $4\text{-Cl}$  (69%),  $4\text{-Br}$  (72%),  $4\text{-I}$  (51%),  $4\text{-Et}$  (76%),  $4\text{-Pr}^i$  (76%).

## Схема 29.



$R^1 = 4\text{-MeO}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^2 = 4\text{-Me}$  (92%),  $4\text{-F}$  (53%),  $4\text{-Br}$  (61%),  $3\text{-Me}$  (70%),  $3\text{-MeO}$  (79%),  $2\text{-Me}$  (44%),  $2\text{-нафтил}$  (40%),  $4\text{-Py}$  (74%),  $2\text{-тиенил}$  (50%),  $4\text{-бифенил}$  (28%),  $4\text{-(4'-MeO}_2\text{C-бифенил)}$  (40%),  $4\text{-(4'-этинилбифенил)}$  (40%);  $R^1 = 4\text{-MeO}$ ,  $R^3 = \text{Et}$ ,  $R^2 = \text{H}$  (53%, 36 ч);  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $R^1 = 4\text{-Me}$  (87%),  $\text{H}$  (69%),  $2\text{-MeO}$  (53%),  $2,4\text{-Me}_2$  (63%),  $3\text{-MeO}$  (70%),  $4\text{-NO}_2$  (83%),  $3\text{-NO}_2$  (78%),  $2\text{-NO}_2$  (75%).

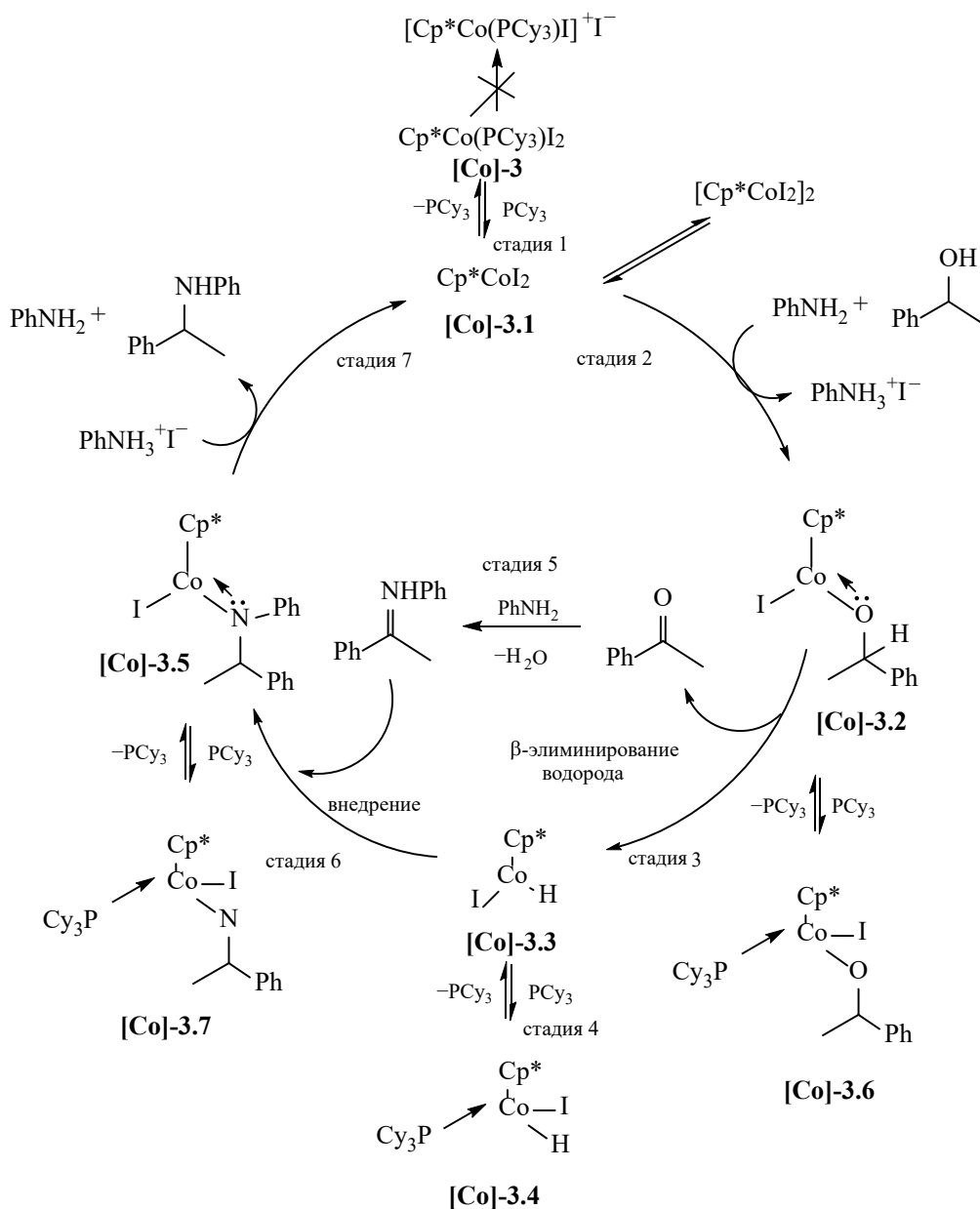
В серии работ [89–93] в качестве катализаторов N-алкилирования анилина и его производных спиртами использованы комплексы кобальта [Co]-1–[Co]-5, строение которых приведено на схеме 27.

Эффективным и селективным катализатором N-алкилирования анилинов алифатическими и бензиловыми спиртами является комплекс [Co]-1, в присутствии которого реакция проходит в мягких условиях (80°C, 20–24 ч), а выходы соответ-

ствующих N-алкил- и N-бензиланилинов достигают 90% (схема 28) [90].

Комплекс  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{PCy}_3)_2]$  [Co]-3 проявил высокую активность в N-алкилировании анилина и его производных вторичными спиртами (схема 29) [92]. Вероятный механизм реакции приведен на схеме 30. Согласно квантово-химическим расчетам, каталитически активным интермедиатом является комплекс  $[\text{Cp}^*\text{CoI}_2]$ . Указанный комплекс

Схема 30.



легко генерируется путем диссоциации комплекса **[Co]-3**. Ключевой стадией процесса является депротонирование спирта, причем депротонирующим агентом является не основание, а сам анилин (стадия 2). Одновременно образуется алкоксикомплекс кобальта **[Co]-3.2**, который путем выделения ацетофенона (стадия 3), превращается в гидридный комплекс **[Co]-3.3**. Координационно-ненасыщенный гидридный комплекс **[Co]-3.3**

стабилизируется с помощью  $\text{PCy}_3$  (стадия 4), затем принимает участие в гидрировании имина (стадия 6), который образуется по реакции ацетофенона с анилином (стадия 5). Процесс завершается переносом протона от  $\text{PhNH}_3^+\text{I}^-$  на комплекс **[Co]-3.5** с образованием конечного продукта  $\text{PhCH(Ph)N(Ph)}_2$  и регенерацией анилина (стадия 7). Необходимо отметить, что  $\text{PCy}_3$  принимает участие в стабилизации не только гидридного комплекса

Схема 31.

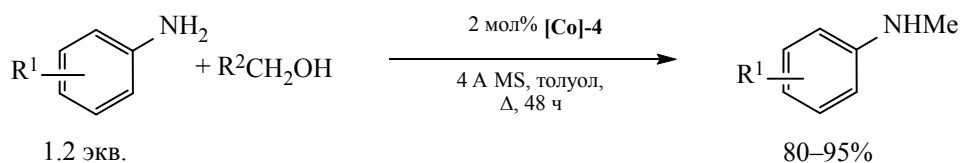
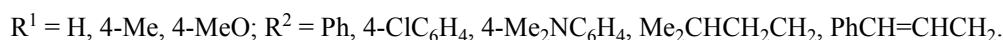
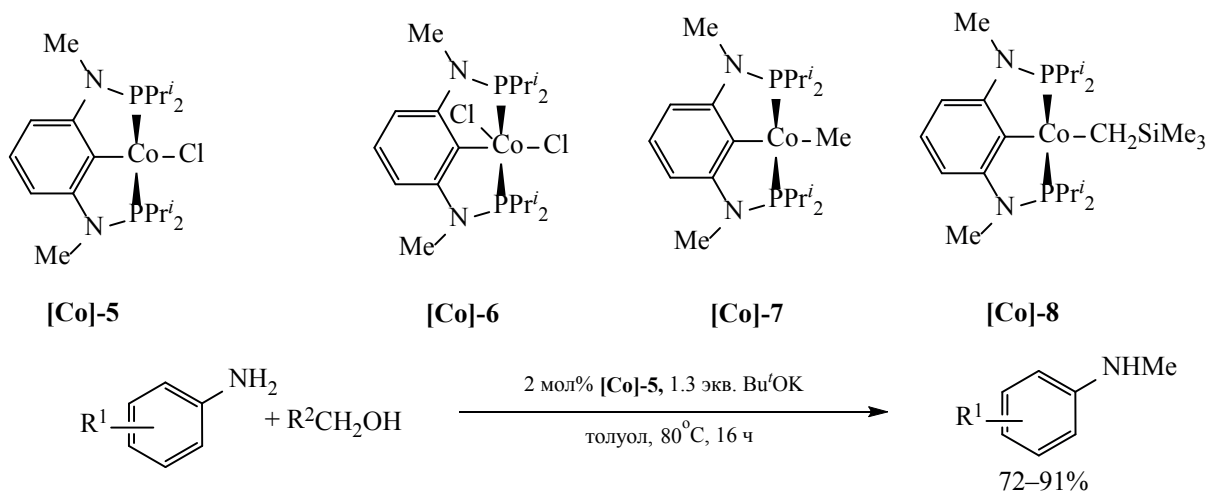


Схема 32.



[Co]-3.3, но и комплексов [Co]-3.2) и [Co]-3.5 (при этом образуются комплексы [Co]-3.6 и [Co]-3.7, создавая условия для протекания реакции в целом.

Для эффективного N-алкилирования как ароматических, так и алифатических аминов спиртами был использован комплекс кобальта [Co]-4, содержащий в координационной сфере пинцерный лиганд PNP (схема 31) [89].

Комплексы кобальта Co(II) [Co]-5–[Co]-8, стабилизированные лигандом – N,N'-бис(диизопропилфосфино)-N,N'-диметил-1,3-диаминобензолом (PCP), оказались эффективными катализаторами N-алкилирования анилинов спиртами. Наибольшую активность проявил комплекс [Co]-5 в присутствии которого удалось вовлечь в реакцию N-алкилирования широкий круг замещенных анилинов и большой ассортимент первичных спиртов (схема 32) [93].

Неожиданной является высокая активность в реакции N-алкилирования анилинов спиртами

комплексов на основе марганца, которому мало характерны дегидрирующие и гидрирующие свойства. Для проведения N-алкилирования анилина и его производных спиртами использованы четыре типа комплексов марганца [Mn]-1–[Mn]-4 с пинцерными лигандами различной структуры (схема 33) [94–99].

Указанные комплексы [Mn]-1–[Mn]-4 проявляют активность в N-алкилировании анилинов спиртами при обязательном присутствии оснований: Bu'OK [94–99], KN [97], Bu'ONa [98], строение и природа которых оказывает решающее влияние на состав продуктов реакции. В частности, при алкилировании анилина и его производных спиртами в присутствии комплекса [Mn]-2 с добавлением Bu'OK основными продуктами реакции являются вторичные амины 6, а при замене Bu'OK на Bu'ONa реакция останавливается на стадии образования иминов 7 (схема 34) [98].



Схема 33.

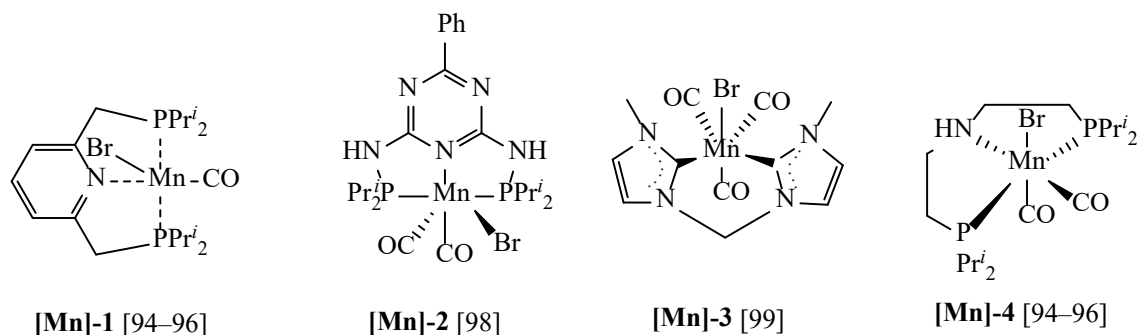
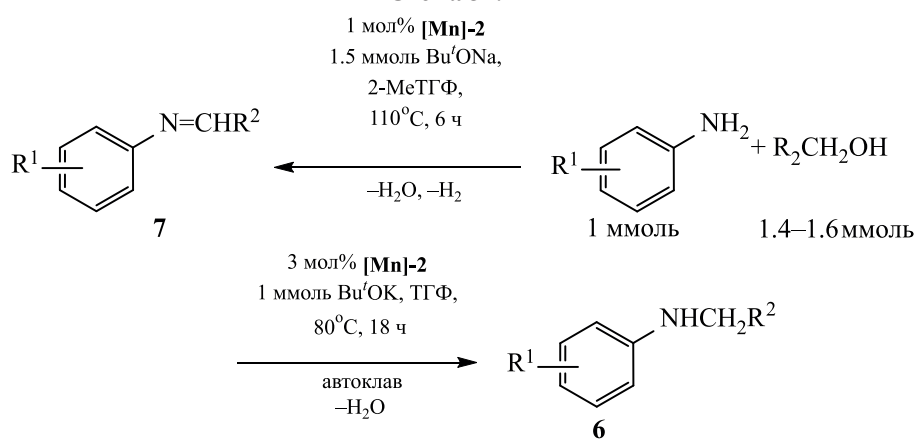
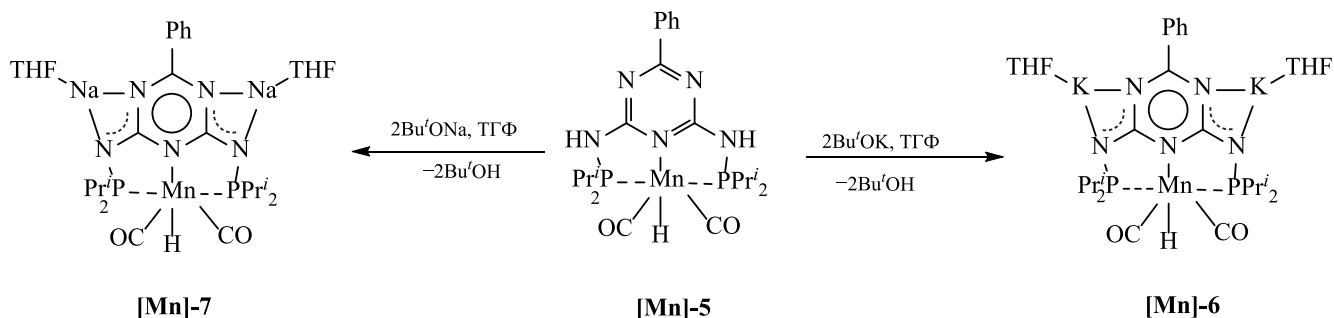


Схема 34.



R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph (выход **6/7** 84/91%), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (90/96%), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (75/77%), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (80/94%), 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (87/88%), 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (88/81%), 1-нафтил (78/93%), 2-тиенил (91/72%), Me<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(Me)CH<sub>2</sub> (0/94%), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (0/96%); R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>1</sup> = 4-Cl (64/97%), 4-Br (73/86%), 4-I (62/68%), 4-Et (83/85%), 4-Bu<sup>t</sup> (77/75%), 2-Ph (66/82%), 3,5-Me<sub>2</sub> (93/94%), 4-(3-тиенил) (91/94%), 4-PhCH=CH (90/96%).

Схема 35.

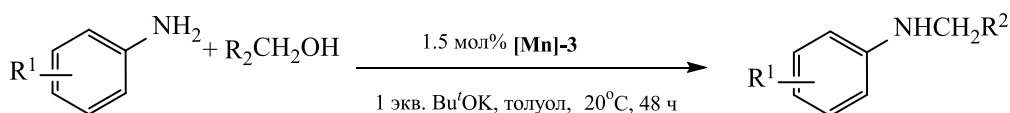


Исследуя механизм реакции, авторы [98] установили, что стартовым каталитически активным интермедиатом является гидридный комплекс марганца [Mn]-5, который реагирует с Bu'OK или Bu'ONa, образуя комплексы [Mn]-6 и [Mn]-7. Оказалось, что калиевый комплекс [Mn]-6 реагирует

с имином – N-бензилиденанилином – в 40 раз быстрее, чем комплекс с натрием [Mn]-7, чем можно объяснить различие в поведении Bu'OK и Bu'ONa в исследованной реакции (схема 35).

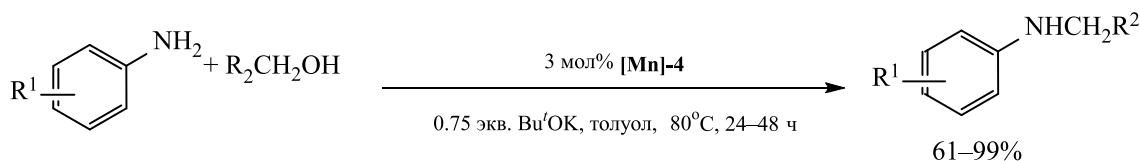
Уникально высокой активностью в N-алкилировании анилинов алифатическими спиртами,

Схема 36.



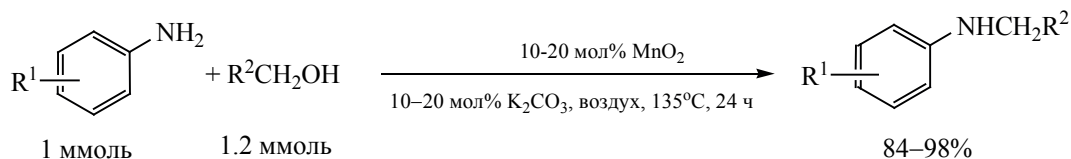
$\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (70%),  $\text{Pr}^n$  (70%),  $\text{Bu}^n$  (75%),  $\text{Pent}^2$  (62%),  $\text{Hept}^2$  (55%), 3-тиенил (78%), 4- $\text{PhCH}_2\text{CH}_2$  (65%), 4- $\text{FC}_6\text{H}_4$  (72%), 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (77%), 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4$  (74%), 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$  (78%), 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  (73%), 4- $\text{MeSC}_6\text{H}_4$  (84%), 2- $\text{MeC}_6\text{H}_4$  (80%), 3- $\text{MeC}_6\text{H}_4$  (74%), 3- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (86%), 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (58%);  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = 4\text{-F}$  (82%), 4- $\text{Cl}$  (85%), 4- $\text{Br}$  (93%), 4- $\text{Me}$  (79%), 4- $\text{MeO}$  (50%), 4- $\text{Bu}'$  (72%), 3- $\text{Br}$  (64%), 3- $\text{Me}$  (85%), 2- $\text{Br}$  (68%), 2- $\text{Me}$  (40%), 2- $\text{Ph}$  (49%), 3- $\text{CH}_2=\text{CH}$  (80%).

Схема 37.



$\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ , 3,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ , 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ , 2-тиенил;  $\text{R}^1 = 4\text{-MeO}$ ,  $\text{R}^2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , 1-нафтил, 2-фурил;  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = 4\text{-MeO}$ , 4- $\text{Me}$ , 4- $\text{EtO}$ , 4- $\text{MeS}$ , 3,5-( $\text{MeO}$ )<sub>2</sub>, 3,5-( $\text{Bu}'$ )<sub>2</sub>, 4- $\text{Br}$ , 2- $\text{Cl}$ , 3- $\text{CF}_3$ , 4- $\text{CH}_2=\text{CH}$ , 3- $\text{CH}_2=\text{CH}$  (>99%, 24 ч)

Схема 38.



$\text{R}^1 = \text{H}$ , 4- $\text{Me}$ , 3- $\text{Me}$ , 4- $\text{EtO}$ , 4- $\text{Cl}$ , 3- $\text{Cl}$ , 2- $\text{Cl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ .

бензиловым спиртом и его производными отличается комплекс марганца **[Mn]-3** с карбеновым лигандом, реакция в присутствии которого проходит при комнатной температуре (схема 36) [99].

В относительно мягких условиях (80°C, 24 ч) проходит N-алкилирование анилина и его производных спиртами под действием комплекса марганца **[Mn]-4**, содержащего в координационной сфере тридентантный PNP-лиганд (схема 37) [94].

N-Алкилирование анилина бензиловым спиртом и его производными в присутствии основания  $\text{K}_2\text{CO}_3$  катализирует диоксид марганца (схема 38). Реакция проходит на воздухе, но ее препаративная ценность невелика, так как  $\text{MnO}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  являются твердыми веществами, что создает большие сложности для масштабирования [100].

В серии работ в качестве катализаторов N-алкилирования анилина и его производных исполь-

зованы комплексы рутения **[Ru]-1–[Ru]-13**, активность и селективность действия которых зависят от валентного состояния рутения и природы лигандного окружения (схема 39) [101–110]. Для успешного протекания реакции необходимо присутствие таких оснований, как  $\text{Bu}'\text{OK}$  [101, 102, 110, 111],  $\text{Bu}'\text{OLi}$  [107],  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [109],  $\text{NaOMe}$  [112],  $\text{Na}$  [113], которые, очевидно, принимают участие в дегидрировании спиртов с образованием альдегидов путем депротонирования.

Наиболее активным катализатором N-алкилирования анилина, 4-хлоранилина и *m*-толуидина алифатическими спиртами ( $\text{EtOH}$ ,  $\text{Bu}^n\text{OH}$ ,  $\text{Hex}^n\text{OH}$ ) и ароматическими спиртами является комплекс рутения  $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$  **[Ru]-1** в сочетании с лигандом 1,3,5-триаза-7-фосфоадаммантаном **L-5**. В присутствии указанной каталитической системы реакция проходит при 55°C за 12–36 ч (схема 40) [114].

Схема 39.

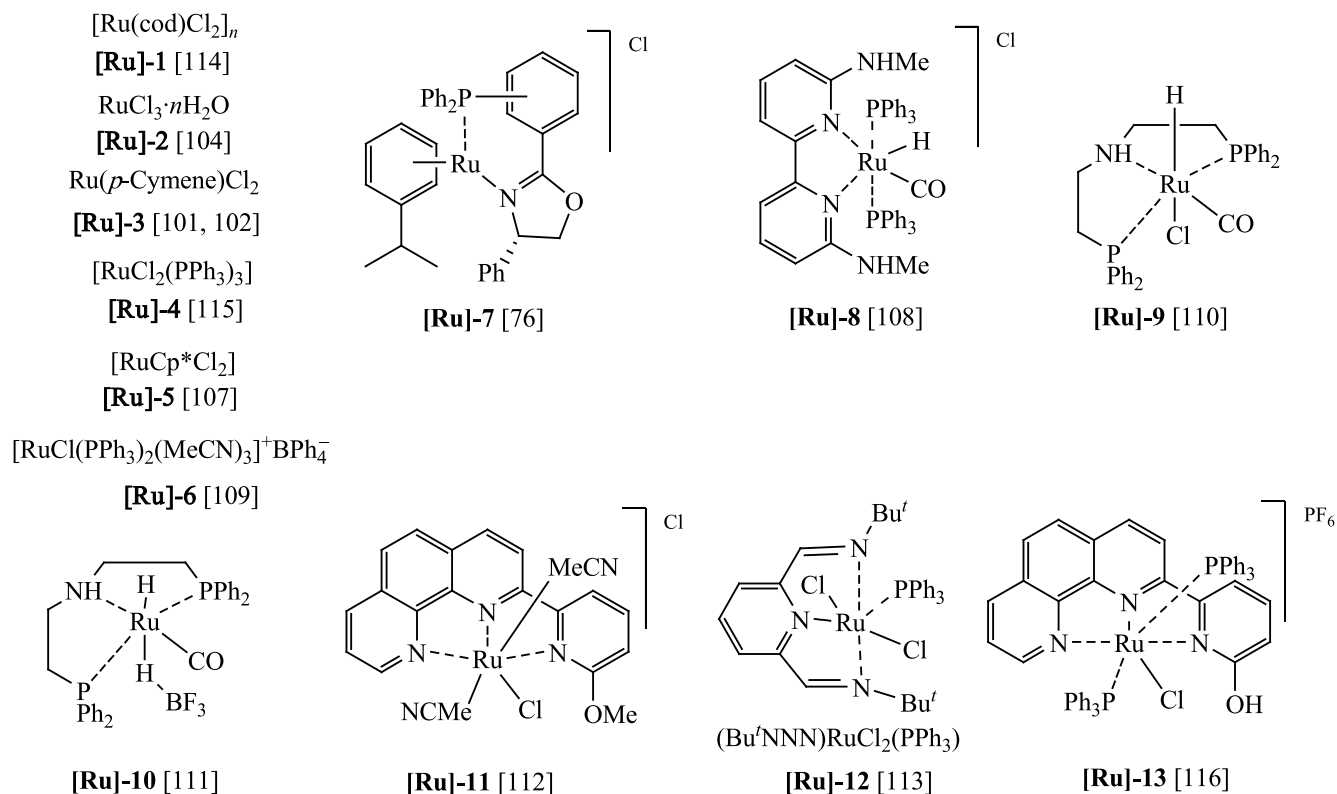
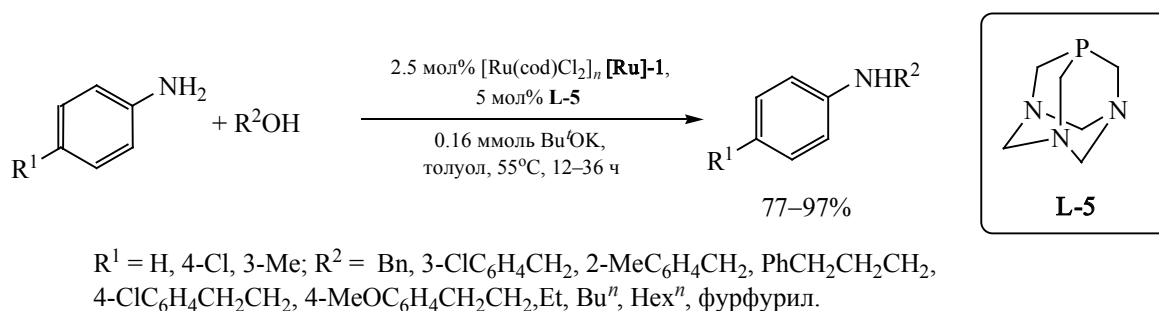


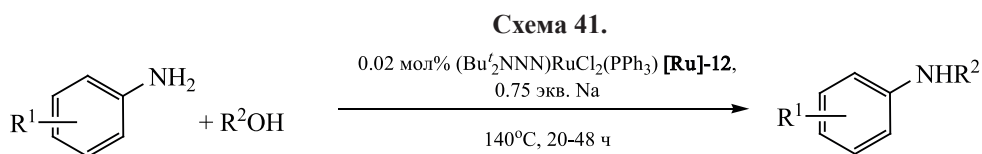
Схема 40.



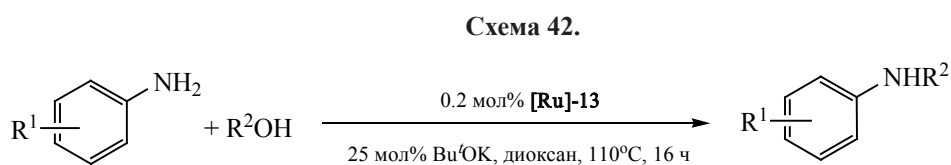
Большинство комплексов рутения способствует N-алкилированию анилинов спиртами в интервале температур 80–120°C при продолжительности реакции 12–36 ч. Несмотря на значительную продолжительность, N-алкилирование анилинов проходит с селективным образованием моноалкилпроизводных. Для получения диалкилпроизводных необходимы более жесткие условия. Так, N-диалкилирование анилина этанолом, *n*-пропанолом, *n*-бутанолом в присутствии  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **[Ru]-4** проходит при 180°C за 5 ч. Выход N,N-ди-

этил-, N,N-дипропил- и N,N-дибутиланилина составил 74, 88 и 79%, соответственно [115].

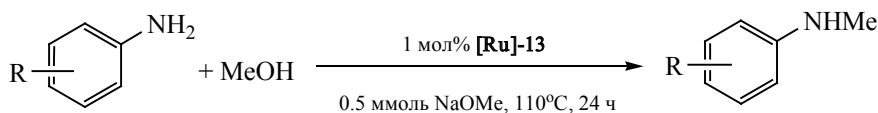
Весьма активным и универсальным катализатором N-алкилирования анилина и его производных спиртами является комплекс рутения **[Ru]-12** с лигандом пинцерного типа (схема 41) [113]. Число оборотов (TON) указанного комплекса колеблется в пределах 600–3100, что позволяет успешно проводить реакцию при низкой концентрации (0.02 мол%).



ArNH<sub>2</sub>:R<sup>2</sup>OH = 1:1: R<sup>2</sup> = Bn, R<sup>1</sup> = H (57%, 2850 TONs), 4-F (47%, 2350 TONs), 2,4,5-F<sub>3</sub> (35%, 1750 TONs), 4-Me (25%, 1250 TONs), 4-MeO (17%, 850 TONs), 4-CH<sub>2</sub>=CH (0%), 4-CF<sub>3</sub> (0%), 2,6-Pr<sup>i</sup> (0%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (28%, 1400 TONs), 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (62%, 3100 TONs), PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (23%, 1150 TONs), фурфурил (20%, 1000 TONs), 2-тиенил-CH<sub>2</sub> (20%, 1000 TONs), CyCH<sub>2</sub> (30%, 1500 TONs), Me (12%, 600 TONs); ArNH<sub>2</sub>:R<sup>2</sup>OH = 1:4.8: R<sup>2</sup> = Me, R<sup>1</sup> = H (35%, 1750 TONs), 4-F (38%, 1900 TONs), 2,4,5-F<sub>3</sub> (36%, 1800 TONs), 4-Me (45%, 2250 TONs), 4-Me (47%, 2350 TONs), 4-CH<sub>2</sub>=CH (0%), 4-CF<sub>3</sub> (0%), 2,6-Pr<sup>i</sup> (0%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et (26%, 1300 TONs), Pr<sup>i</sup> (18%, 900 TONs), Bu<sup>n</sup> (16%, 800 TONs), Hex<sup>n</sup> (22%, 1100 TONs).



R<sup>2</sup> = Bn, R<sup>1</sup> = H (87%), 4-Me (58%), 3-Cl (78%), 4-MeO (79%), 4-Cl (85%), 4-Br (82%), 2,4-(MeO)<sub>2</sub> (76%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (77%), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (71%), 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (81%), 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (71%), фурфурил (67%), 2-тиенил-CH<sub>2</sub> (66%), Bu<sup>n</sup> (51%), CH<sub>2</sub>Cy (69%), 1-CH<sub>2</sub>-нафтил (83%).



R = H (84%), 3-Cl (81%), 4-MeO (79%), 4-Br (74%).

Уникально высокой производительностью (TON 42840) в N-алкилировании анилинов отличается другой комплекс рутения **[Ru]-13** с NNN-пинцерным лигандом, который содержит в молекуле 1,10-фенантролиновый и 2-гидроксипиридиновый фрагменты (схема 42) [116]. Комплекс **[Ru]-13** устойчив к действию воздуха и влаги.

Эффективными и достаточно универсальными катализаторами N-алкилирования анилина и его производных спиртами являются комплексы иридия **[Ir]-1**–**[Ir]-14**, формулы которых приведены на схеме 43.

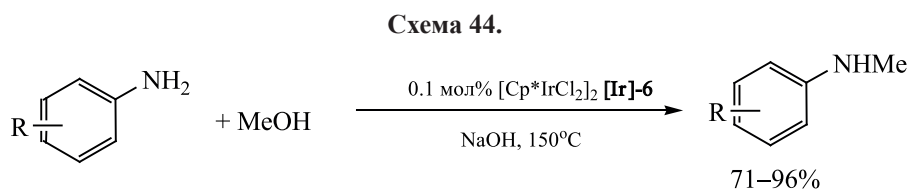
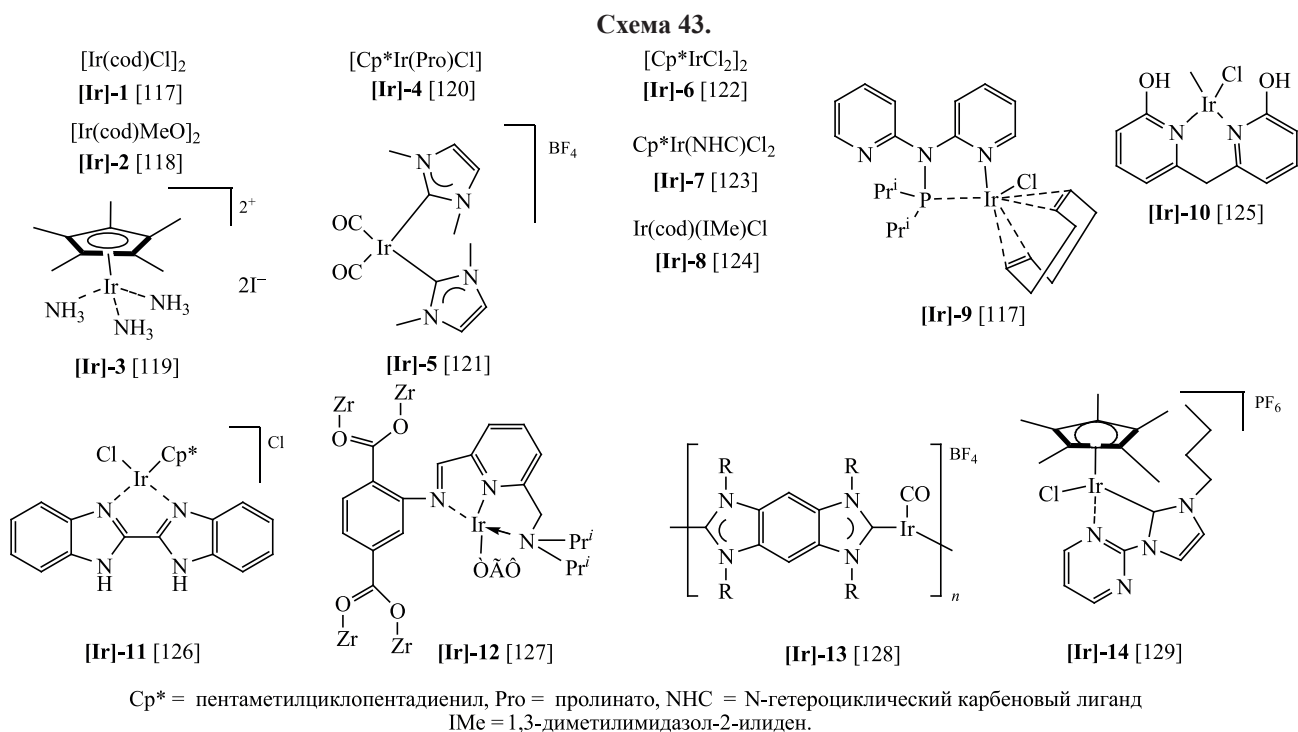
Необходимо отметить, что большинство указанных катализаторов проявляют активность в N-алкилировании анилинов в присутствии оснований: NaOH, KOH, Bu<sup>t</sup>OK, NaOMe, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В ряде работ N-алкилирование анилинов спиртами в присутствии Ir-содержащих катализаторов

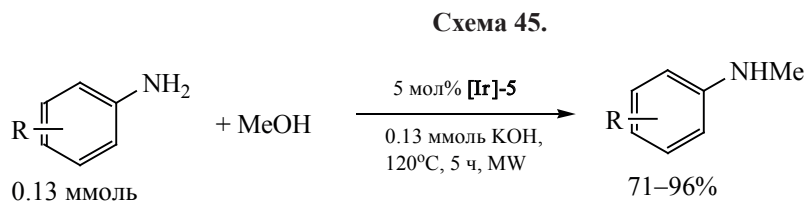
исследовано на примере метанола. В частности, комплексы иридия **[Ir]-5** [121], **[Ir]-6** [122], **[Ir]-7** [123], **[Ir]-11** [126], **[Ir]-13** [128], способствуют селективному образованию монометиланилинов с выходом до 96%. При этом выходы продуктов зависят от природы и расположения функциональных групп в анилинах.

N-Монометилирование ароматических анилинов метанолом катализирует комплекс иридия [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **[Ir]-6** в присутствии NaOH (схема 44) [122], [130].

По предположению авторов работы [121], комплексы иридия **[Ir]-5** способствуют протеканию трех типов превращений: дегидрирование метанола с образованием формальдегида, конденсация CH<sub>2</sub>O с анилином и гидрирование имина (схема 45). Роль основания, который используется в стехиометрическом количестве, заключается в депротонировании метанола.



R = 4-Me (71%), 3-Cl (90%), 4-Br (88%), 4-I (73%), 4-SO<sub>2</sub>Me (94%), 4-CF<sub>3</sub>O (96%), 3-Cl-4-Me (96%), 3,5-F<sub>2</sub> (87%).



R = 4-MeO (95%), 4-Br (95%), 4-NO<sub>2</sub> (60%), 4-CF<sub>3</sub> (14%), 4-NH<sub>2</sub> (54%), 2-Me (29%), 2,6-Me<sub>2</sub> (1%).

Комплекс иридия **[Ir]-9**, полученный реакцией катализатора **[Ir]-1** с P,N-лигандом  $\text{Ru}_2\text{NPPr}^i_2$  **L-6**, оказался эффективным катализатором для селективного N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом. Реакция проходит в мягких условиях (70°C, 24 ч) давая соответствующие N-бензиланилины с выходом до 97% (схема 46) [117, 131].

Универсальным катализатором N-алкилирования анилинов является комплекс иридия  $[\text{IrCp}^*\text{I}_2]_2$ ,

который позволяет провести N-алкилирование анилина и его 4-метил-, 4-метокси-, 4-хлор-, 4-бром-, 4-карбометокси- и 4-цианопроизводных первичными и вторичными спиртами сложного строения (схема 47)[119].

В работе [132] комплекс  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  (5 мол%) **[Ir]-6** с добавкой  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5 мол%) использован для N-алкилирования анилина бензиловым спиртом. Выход бензиланилина (110°C, 17 ч) составил 88%.

Схема 46.

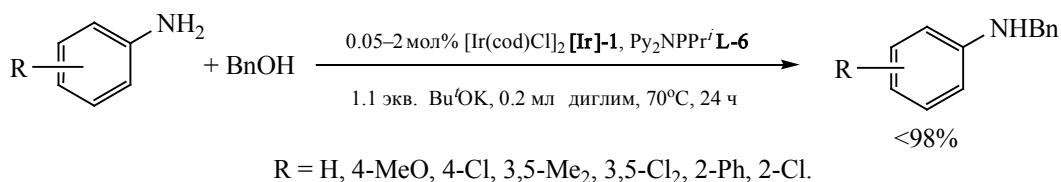
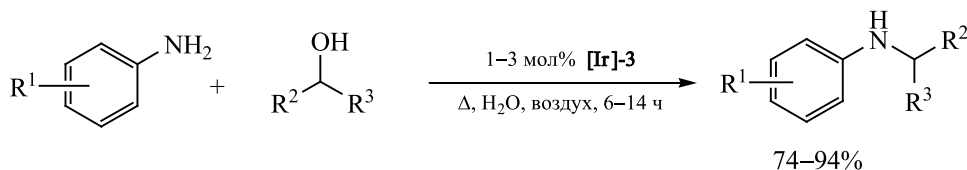
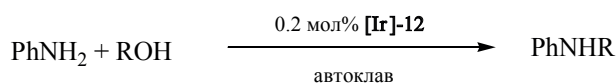


Схема 47.



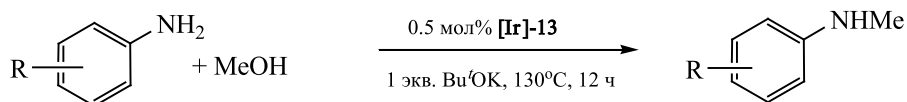
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeO<sub>2</sub>CMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Hept<sup>n</sup>, Me<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Bu<sup>t</sup>CH<sub>2</sub>, Bn, *c*-Pent, Cy; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = Bu<sup>n</sup>, Hex<sup>n</sup>; R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph, R<sup>1</sup> = 4-MeO, 4-Me, 4-Cl, 4-Br, 4-CO<sub>2</sub>Me, 4-CN.

Схема 48.



R = Bn (90%, 150°C, 2.5 ч), Et (100%, 80°C, 2 ч), Bu<sup>t</sup> (0%, 150°C, 2 ч).

Схема 49.



R = 4-Me (91%), 3-Me (96%), 2-Me (60%), 4-MeO (89%), 4-Pr<sup>i</sup> (96%), 3,5-Me<sub>2</sub> (96%), 2,3-Me<sub>2</sub> (63%), 4-CN (95%), 4-CF<sub>3</sub>O (96%), 4-CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> (98%), 2-F (85%), 4-F (89%), 3-Cl (99%), 4-Cl (96%), 2-I (53%), 4-I (89%).

N-Алкилирование анилина и его производных первичными и вторичными спиртами катализирует также комплекс [Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [Ir]-6 в присутствии NaHCO<sub>3</sub> [133].

N-Алкилирование анилина спиртами проведено на многофункциональном гетерогенном катализаторе, представляющем собой металлоорганический каркас на основе Ir-Zr [Ir]-12. Указанный катализатор эффективен для синтеза различных N-замещенных анилинов в воздухе в отсутствие основания (схема 48). Катализатор извлекали и использовали повторно без значительной потери активности [127].

Весьма активным катализатором монометилирования функционально замещенных анилинов является комплекс иридия с гетероциклическим карбеновым лигандом (NHC-Ir) [Ir]-13. Примечательно, что катализатор NHC-Ir имеет твердое агрегатное состояние и он может быть легко извлечен и использован более 20 раз без потери активности и селективности (схема 49) [128].

В работе [126] для N-метилирования анилинов метанолом предложено использовать комплекс иридия [Ir]-11 с функциональным лигандом 2,2'-добензимидазолом, который наряду с иридием принимает участие в переносе водорода от

Схема 50.

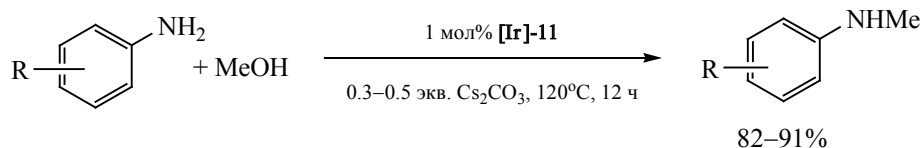
R = 2-F, 3-Cl, 4-Br, 4-CN, 4-CO<sub>2</sub>Me, 3-MeO.

Схема 51.

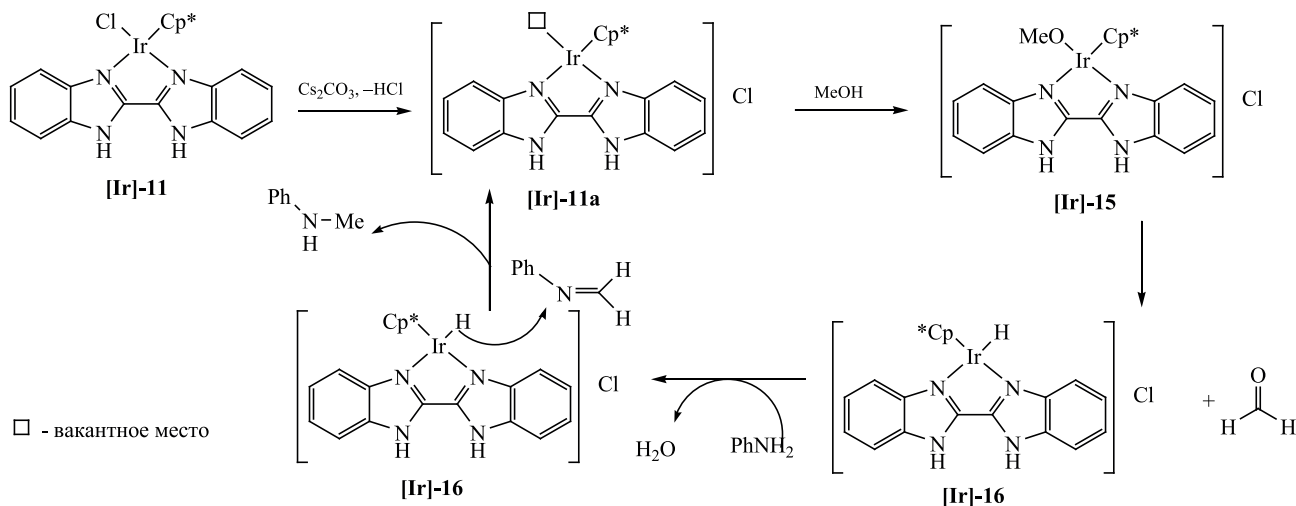
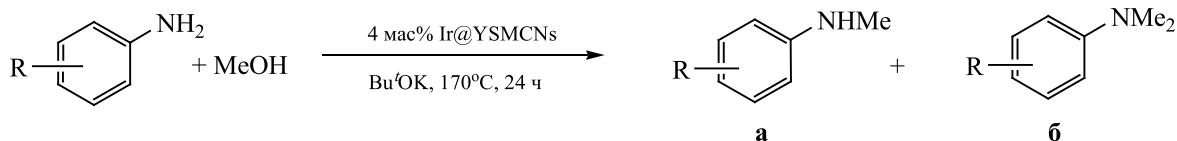


Схема 52.

R = 4-Cl (93%, **a**:**б** = 98:2), 3-Cl (87%, 95:5), 2-Cl (85%, 97:3), 4-Me (98%, 97:3), 3-Me (98%, 92:8), 2-Me (80%, >99:1).

метанола на имин **[Ir]-15** (схема 50). Обращает на себя внимание и другая функция основания: оно реагирует с комплексом, освобождая координационное место у иридия (схема 51).

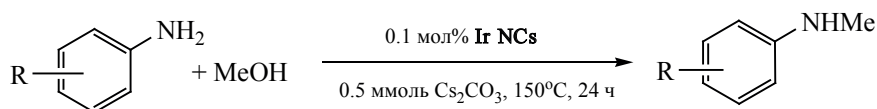
Селективное N-мометилирование анилина метанолом катализирует иридиевый нанокатализатор Ir@YSMCNs (наночастицы иридия, инкапсулированные в мезопористые углеродные наносферы) (схема 52) [134]. Катализатор стабилен и не теряет активности при многократном использовании.

Для метилирования анилинов метанолом использованы нанокластеры иридия размером 1–1.5 нм, стабилизированные диметилформамидом. ТОН для указанного катализатора составляет 310 (схема 53) [135].

N-Моноалкилирование ароматических аминов бензиловым спиртом катализирует иридийсодержащий комплекс  $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$  **[Ir]-1**, активированный P,N-лигандом. Выход N-бензилаанилина составил 36% [136]. В работе [129] для N-алкилирования анилина спиртами использовали комплекс иридия с карбеновым лигандом **[Ir]-14**. Высокие выходы продуктов реакции наблюдались только для бензинового спирта. Для успешного протекания реакции требуется 50 мол% основания  $\text{NaHCO}_3$  (схема 54).

В работе [137] осуществлено алкилирование N-метилаанилина бензиловым спиртом в присутствии 15 мол%  $\text{AgOTf}$  и 15 мол%  $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{NHC})]$

Схема 53.



R = H (78%), 4-Me (80%), 4-Cl (87%).

Схема 54.

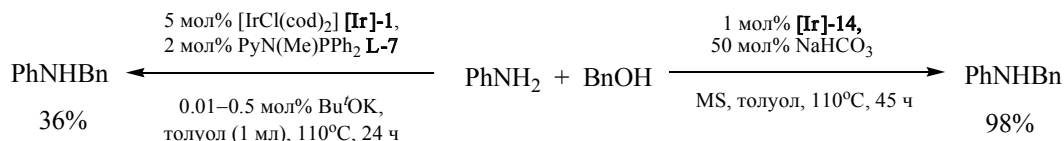


Схема 55.

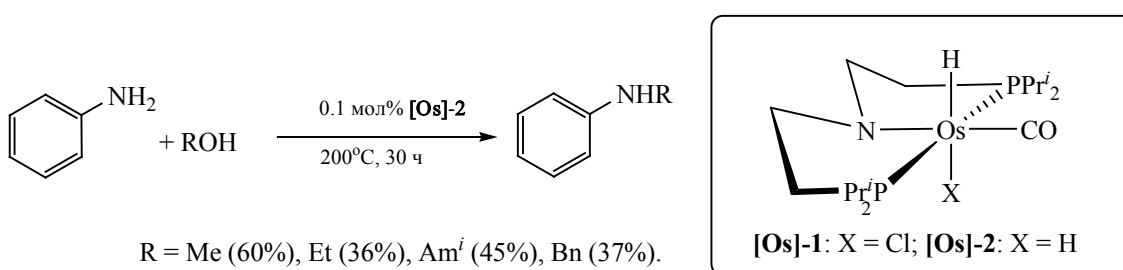
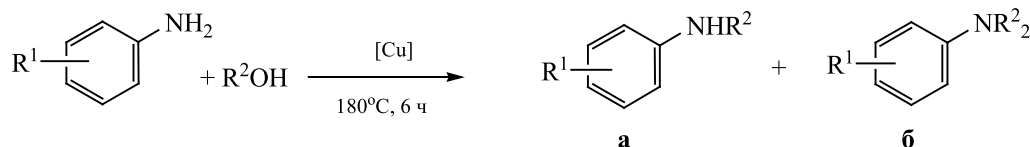


Схема 56.



R<sup>2</sup> = Me, 3-Cl, 4-Cl, 2-OMe, 4-OMe (выход **а** 99%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Et (выход **а/б** 78/13%), Pr<sup>n</sup> (67/8%), Bu<sup>n</sup> (65/10%), Pent<sup>n</sup> (44/2%), Hex<sup>n</sup> (42/2%); R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *c*-Pent, Cy, *c*-Hept, Pr<sup>i</sup>, 2-Bu (33–71/0%); R<sup>2</sup> = Bn, R<sup>1</sup> = H, 2-OMe, 4-Me<sub>3</sub>, 3-Cl, 4-Cl (62–80/10–32%). [Cu] = CuBr<sub>2</sub>·CCl<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O·CCl<sub>4</sub>.

(110°C, 7 ч). В результате реакции с количественным выходом образуется N-бензилметиланилин.

Известны единичные примеры использования в N-алкилировании анилинов спиртами комплексов меди, палладия, самария, осмия и золота, которые существенно отличаются по активности. Так, низкую активность в N-алкилировании анилинов спиртами проявили комплексы осмия [Os]-1 и [Os]-2. Реакция проходит в жестких условиях (200°C, 30 ч). Несмотря на это, выходы N-алкил-(бензил)анилинов не превышают 60% (схема 55) [138].

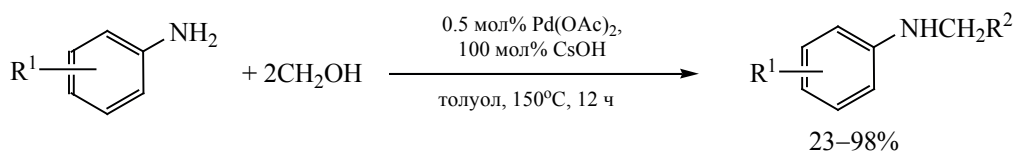
Ацетат меди(II) (1 мол%) способствует N-алкилированию анилина бензиловым спиртом в

условиях 130°C, 48 ч. Выход N-бензиланилина составил 99%. Реакция проходит в присутствии 100 мол% Bu<sup>i</sup>OK в среде диоксана [139, 140].

Осуществлен синтез N-алкил- и N,N-диалкиланилинов реакцией анилина и замещенных анилинов с первичными и вторичными спиртами под действием CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и CuBr<sub>2</sub> в присутствии промотора – CCl<sub>4</sub> (схема 56) [141]. По мнению авторов работы обнаружение хлороворода (который образуется путем гидролиза CCl<sub>4</sub>) меркурометрическим титрованием в реакционной массе дает основания предположить, что HCl реагирует с солями меди, давая комплексы типа Густавсона [CuBr<sub>2</sub>·HCl] и [CuCl<sub>2</sub>·HCl], которые являются от-

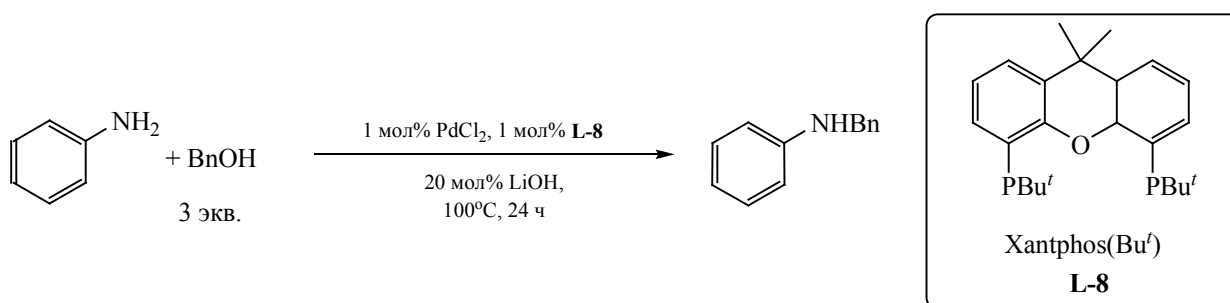


Схема 57.



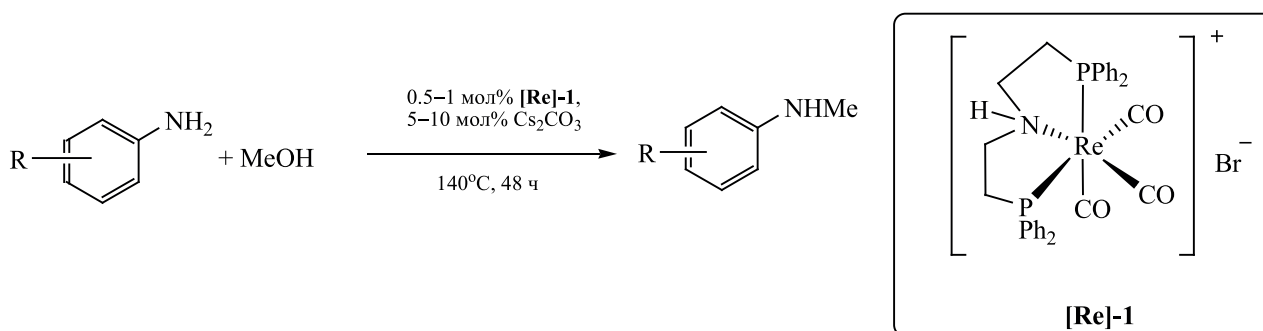
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-IC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-(OCH}_2\text{O)C}_6\text{H}_4, 2\text{-фурил}, (\text{CH}_2)_5\text{Me}, \text{Cy};$   
 $\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{R}^1 = 4\text{-MeO}, 2\text{-MeO}, 4\text{-Cl}.$

Схема 58.



Xantphos(Bu<sup>t</sup>) = 4,5-бис(ди-*трет*-бутилфосфино)-9,9-диметилксантен.

Схема 59.



$\text{R} = \text{H}, 4\text{-MeO}, 4\text{-F}, 4\text{-Me}, 3\text{-Br}, 4\text{-BnO}$  (93-98%), 4-Cl (88%), 4-I (78%), 3,4-Me<sub>2</sub> (62%),  
 2-F-4-I (67%), 4-Ac (61%), 4-NO<sub>2</sub> (53%), 4-CF<sub>3</sub> (39%), 2-Me (30%), CONH<sub>2</sub> (21%), 4-CN  
 (20%), 2-Ph (15%), 4-CO<sub>2</sub>Et (4%), 2,6-Me<sub>2</sub> (0%).

ветственными за N-алкилирование анилина метанолом с образованием N,N-диметиланилина.

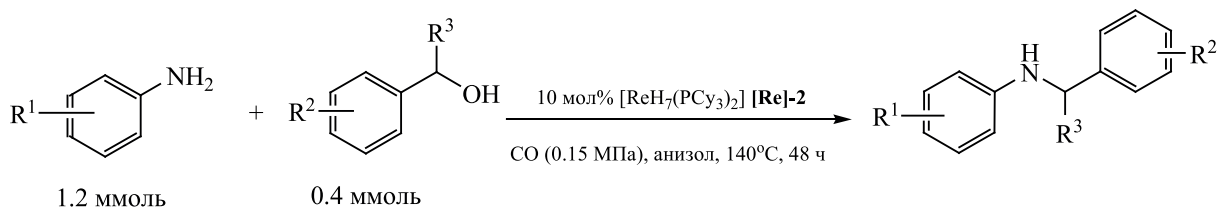
В работе [142] N-алкилирование анилина и его производных спиртами различного строения осуществлено под действием ацетата палладия(II) (схема 57).

Высокую эффективность в N-алкилировании анилина бензиловым спиртом показал комплекс PdCl<sub>2</sub>-[Xantphos(Bu<sup>t</sup>)] (**L-8**), нанесенный на силикагель (схема 58). При N-алкилировании аминов для первого цикла ТОН для указанного комплекса

составил 46000. Катализатор можно использовать повторно до 4 раз без заметного изменения характеристик [143].

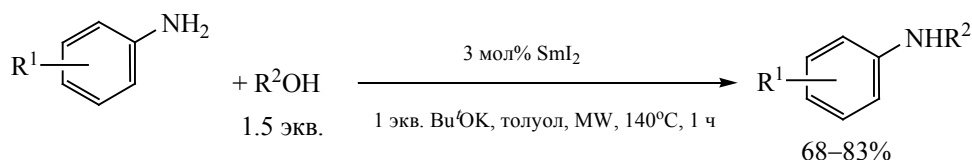
В работах [144, 145] сообщается об успешном использовании комплексов рения для проведения N-алкилирования анилинов спиртами. Так, селективное моно-N-метилирование анилинов с помощью метанола катализирует комплекс рения **[Re]-1**, содержащий в координационной сфере тридентатный дифосфиноамино-лиганд, в присутствии основания. Под действием комплекса **[Re]-1**

Схема 60.



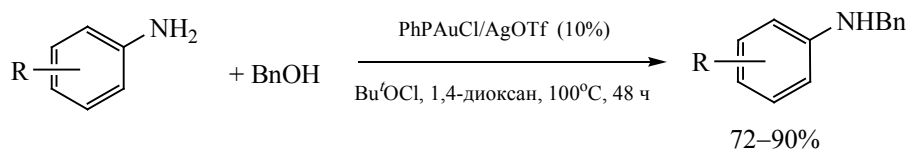
$R^3 = H$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^1 = H$  (80%), 4-Me (75%), 4-Cl (90%), 4-Br (85%), 4-F (77%), 4-CO<sub>2</sub>Me (93%), 2-Cl (67%), 3-Br (84%), 3,5-Me<sub>2</sub> (77%), 3-Me-4-Br (83%), 3-MeO-4-Cl (80%), 3,5-Cl<sub>2</sub> (91%);  $R^3 = H$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 4-Me$  (81%), 3-Me (78%), 4-Br (95%), 3,5-Me<sub>2</sub> (86%);  $R^3 = Me$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = H$  (85%), 4-Me (95%), 2,4-Me<sub>2</sub> (97%), 4-Cl (86%), 4-Br (80%), 4-F (84%);  $R^3 = Me$ ,  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = H$  (89%).

Схема 61.



$R^1 = H$ , 2,5-Me<sub>2</sub>, 4-F, 4-MeO, 4-Br;  $R^2 = Bn$ , 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>.

Схема 62.



R = 4-Me, 2-Me, 4-MeO, 4-CF<sub>3</sub>O, 3-Cl, 4-Cl, Br.

в реакцию легко вступает большой круг замещенных анилинов при низких концентрациях катализатора (до 0.5 мол%) и основания (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, до 5 мол%) (схема 59) [145].

Согласно авторам [144], N-алкилирование ароматических аминов бензиловым спиртом и его производными катализирует гидридный комплекс рения [Re]-2 (схема 60).

Иодид самария SmI<sub>2</sub> (3 мол%) успешно использован для N-алкилирования анилинов бензиловым спиртом и его производными в условиях микроволнового облучения (схема 61) [146].

Высокая селективность (100°C, 48 ч) в реакции N-бензилирования анилина и его производных с помощью BnOH характерна Au/Ag-содержащей каталитической системе PhAuCl/AgOTf (схема 62) [147].

Образование N-алкиланилинов наблюдали в реакции анилина с алифатическими спиртами в среде CCl<sub>4</sub> под действием никельсодержащего катализатора Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-Et<sub>3</sub>N (схема 63) [148].

#### 4. N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

В последнее время необходимость создания экологически малоопасных химических технологий вызывает большой интерес к диметилкарбонату, как безопасному и «зеленому» метилирующему агенту [8, 9, 149–151].

Одна из проблем, которая ограничивает применение диалкилкарбонатов и, в частности, диметилкарбонат в качестве алкилирующих агентов заключается в том, что их использование должно сочетаться с активными катализаторами, поскольку

Схема 63.

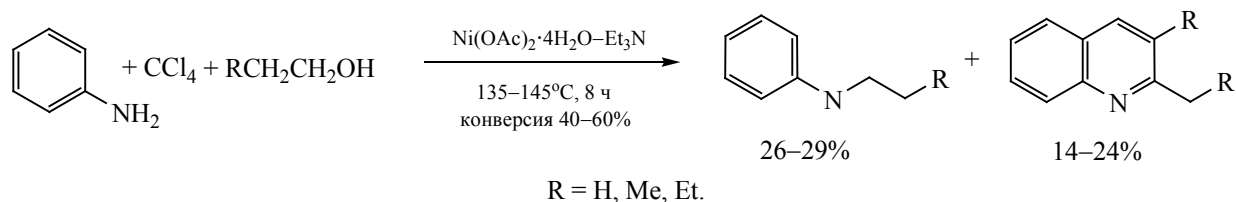
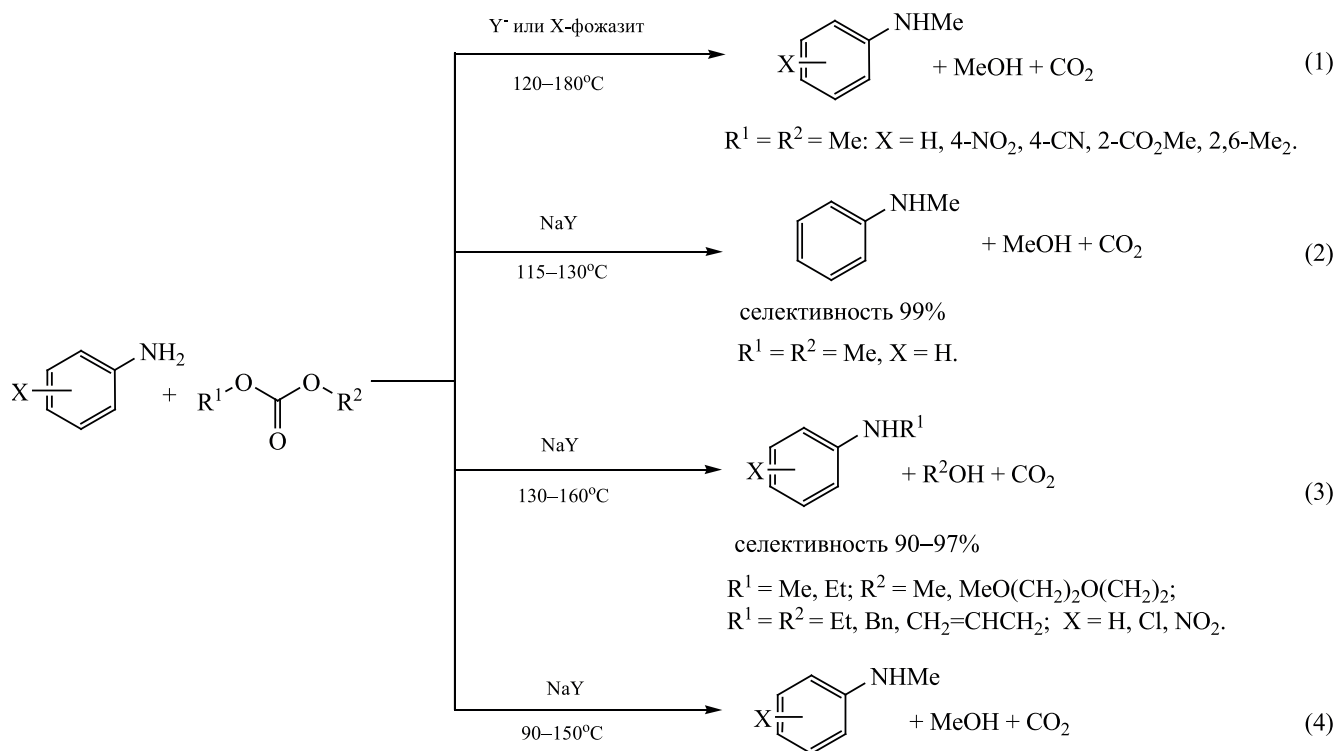


Схема 64.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{X} = \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CO}_2\text{H}, \text{CONH}_2; o-, m-, n\text{-изомеры}.$

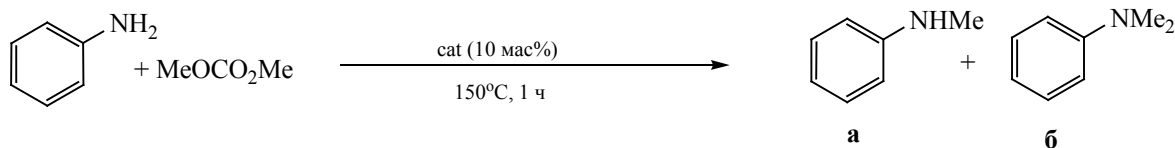
ку реакционная способность органических карбонатов при умеренных температурах значительно ниже, чем у алкилгалогенидов или диметилсульфата.

Еще одна проблема, связанная с использованием диметилкарбоната, состоит в том, что реакции с его участием могут проходить в двух направлениях: метилирование и карбоксиметилирование, что является причиной низкой селективности реакции по N-метилпроизводным [152, 153]. Поэтому для проведения реакции диметилкарбоната и других органических карбонатов с анилинами в направлении N-алкилирования необходимы селективные катализаторы [154].

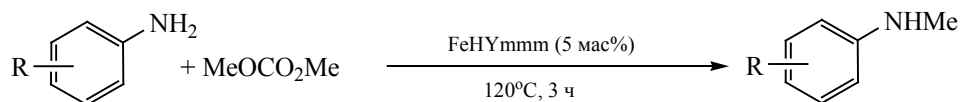
В работах [150, 155–157] в качестве катализатора N-алкилирования анилинов с помощью диметилкарбоната использованы цеолиты X и Y. При этом селективность моно-N-метилирования составил 92–98% при конверсии анилина до 93%. Реакции проводили как в проточном реакторе, так и в периодических условиях [схема 64, (1)].

Коммерчески доступный фожазит NaY катализирует N-алкилирование первичных ароматических аминов ( $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , X = H, Cl, NO<sub>2</sub>) симметричными и асимметричными диалкилкарбонатами [ $\text{R}^1\text{OCOOR}^2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{бензил}$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{аллил}$ ;  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ]

Схема 65.



cat = 0.94 НУ-БС (выход **а/б** 88/5%), NaY-БС (0/76%), 0.72 KNaX-БС (2/90%).



R = H (99%), 4-Me (99%), 3-Me (92%), 2-Me (78%), 2-Cl (99%), 4-Cl (99%), 4-Br (99%), 4-NO<sub>2</sub> (99%).

с высокой селективностью (90–97%) по моно-N-алкиланилинам [схема 64, (2, 3)], благодаря комбинированному молекулярно-ситовому эффекту и кислотно-основным свойствам цеолита [151].

Согласно [158, 159] в присутствии фожазита NaY диметилкарбонат ведет себя как хемоселективный N-метилирующий агент по отношению к функционализированным анилинам, таким как аминофенолы, аминобензиловые спирты, аминобензойные кислоты и аминобензамиды. Реакция протекает с исключительным образованием N-метиланилинов с селективностью до 99% при отсутствии побочных процессов O-метилирования или N-/O-метоксикарбонилирования. Диметилкарбонат, который обычно способствует метилированию только при температуре >120°C, активируется цеолитным катализатором NaY при 90°C. Реакции с участием аминобензойных кислот проходят при более высокой температуре (≥130°C) [схема 64, (4)] [160].

Активными катализаторами N-метилирования анилина с помощью диметилкарбоната являются цеолиты без связующего НУ-БС, NaY-БС и KNaY-БС. Так, реакция анилина с диметилкарбонатом (1:4) при 150°C в течение 1 ч в присутствии кислотного катализатора 0.94НУ-БС приводит к образованию N-метиланилина и N,N-диметиланилина с выходами 88 и 5% соответственно [161]. В работе [162] осуществлено селективное метилирование анилина и его производных диметилкарбонатом под действием железосодержащего микро-, макро- и мезопористого цеолита FeHY-mmm с получением N-монометиланилинов (схема 65).

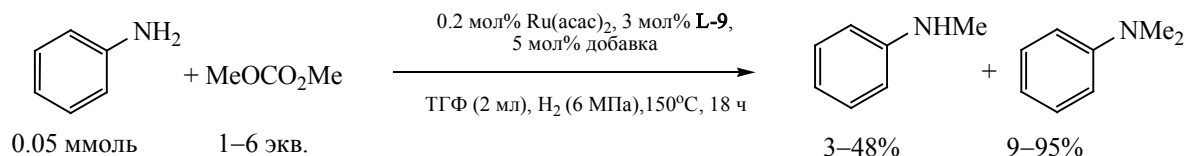
Мезопористые алюмосиликаты MCM-41, содержащие кислотные центры Льюиса (Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>), введенные ионным обменом были испытаны для метилирования 2,4-диаминотолуола диметилкарбонатом [163]. Реакция проходит с селективным образованием N-монометилпроизводного. Указанные катализаторы более активны, чем цеолит NaY. Считается, что повышенная эффективность указанных катализаторов обусловлена сильными кислотными свойствами ионов металлов по сравнению с Na<sup>+</sup> [163–165].

Селективному N-монометилированию анилина с помощью диметилкарбоната способствуют кальцинированные гидротальциты Mg-Al (Mg/Al = 3) [166].

N-Метилирование анилина диметилкарбонатом в сверхкритическом CO<sub>2</sub> в присутствии γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проходит ступенчато с образованием N-метиланилина, а затем N,N-диметиланилина с количественным выходом. Реакцию проводят путем пропуска смеси анилина с диметилкарбонатом (1:1) через слой γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со скоростью 0.2 мл/мин, а CO<sub>2</sub> – со скоростью 1.0 мл/мин, при давлении в системе 100 бар [167, 168].

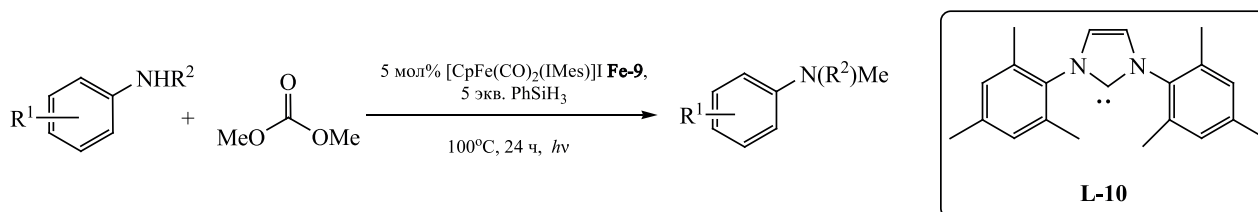
В работе [169] осуществлено N-метилирование анилинов диметилкарбонатом в присутствии ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O. Диметилкарбонат, который реагирует с анилинами при повышенной температуре (>120°C), в присутствии оксихлорида циркония метилирует анилины при 90°C в аэробных условиях. Селективность по N-монометиланилину составила 50–100% при конверсии анилина 40–85%.

Схема 66.



добавка = CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, MeSO<sub>3</sub>H, *p*-TsOH, HOTf, HNTf<sub>2</sub>, LiNTf<sub>2</sub>, LiCl; растворитель = диоксан, ТГФ, Pent'OH, Bu<sup>n</sup><sub>2</sub>O; L-9 = 1,1,1-три(дифенилфосфинометил)этан (Triphos).

Схема 67.



R<sup>2</sup> = Et, R<sup>1</sup> = H (84%), 4-Me (95%), 2-Me (79%), 3-Me (60%); R<sup>2</sup> = Me, R<sup>1</sup> = H (75%), 4-MeO (72%), 4-Cl (98%), 4-F (75%), 4-CF<sub>3</sub> (75%); R<sup>2</sup> = Bn, R<sup>1</sup> = H (86%), 2-Br (64%); R<sup>2</sup> = Pr<sup>n</sup>, R<sup>1</sup> = H (54%); R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>1</sup> = H (86%).

Каталитическая активность ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O остается неизменной по меньшей мере после восьми повторных опытов.

Согласно работе [165], селективными и активными катализаторами в N-метилировании ароматических аминов диметилкарбонатом являются соли алюминия с терефталевой, железа и меди с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотами. При этом основным направлением реакции является N-метилирование, которое превалирует над карбамоилрованием.

Активно катализируют N-метилирование анилинов с помощью диметилкарбоната металлорганические каркасные образования (MOF), представляющие собой твердые материалы с бесконечно протяженными кристаллическими структурами, сформированными путем сшивания органических лигандов и ионов металлов или кластеров через координационные связи [165].

В литературе имеется несколько примеров использования металлокаркасных катализаторов для метилирования анилина и его производных диметилкарбонатом [170, 171]. Так, в работе [171] осуществлено метилирование анилина диметилкарбонатом, катализируемое комплексом рутения в атмосфере водорода в качестве восстановителя. Реакция проходит при повышенной температуре

(150°C, 18 ч) и приводит к образованию N-метил- и N,N-диметиланилинов с выходом до 95% (схема 66).

Комплекс железа [Fe]-9, содержащий в координационной сфере N-гетероциклический карбеновый лиганд – IMes = 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден (L-10) способствует N-метилированию диметилкарбонатом вторичных аминов в присутствии донора водорода PhSiH<sub>3</sub> (схема 67) [170].

В работах [171, 172] приведен вероятный механизм реакции N-метилирования анилина с помощью диметилкарбоната (схема 68).

Диметилкарбонат успешно использован для N-алкилирования N-метиланилинов под действием комплекса платины [Pt]-1 (схема 69) [173].

## 5. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В литературе описаны способы получения N-алкиланилинов восстановительным N-алкилированием анилина и его производных альдегидами, в частности, формальдегидом. Так, в работе [174] осуществлено восстановительное N-метилирование аминов формальдегидом и гидридом кальция в качестве донора водорода (60 мол%) в

Схема 68.

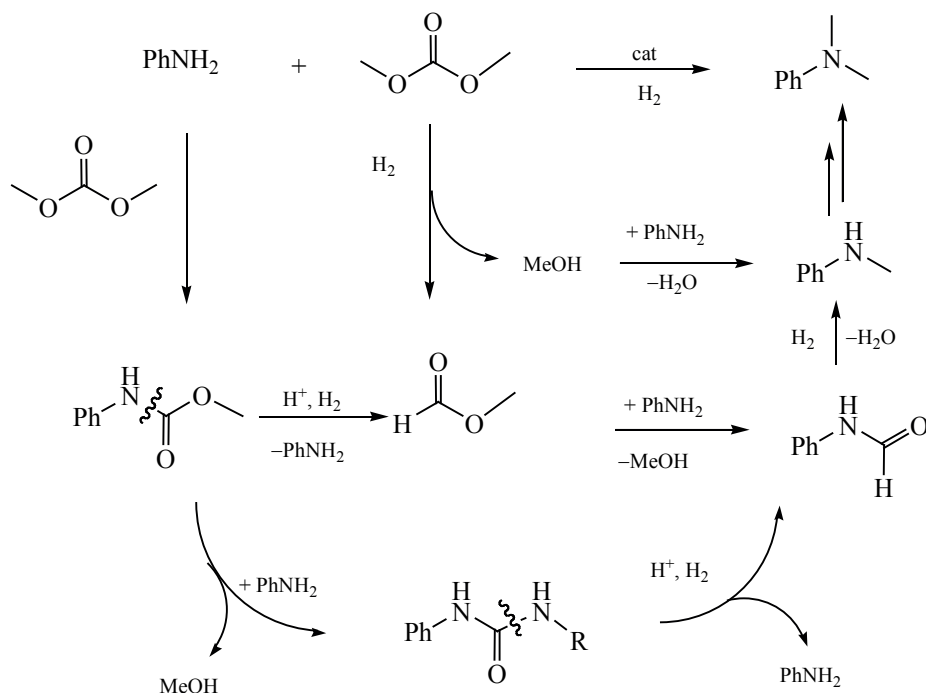
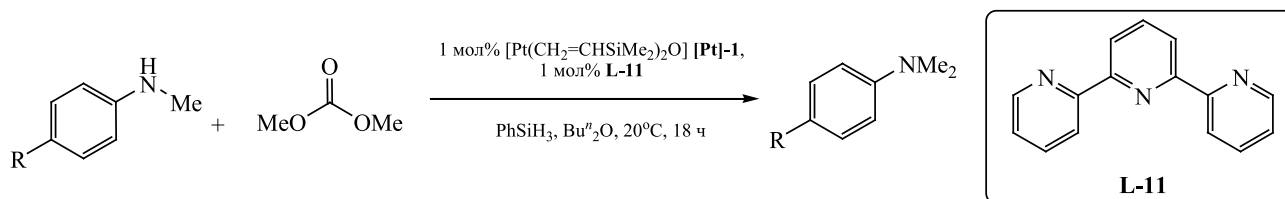


Схема 69.



R = Me (87%), F (93%), MeO (70%).

присутствии Pd/C (2 мол.) в толуоле. При 60°C за 16 ч конверсия анилина составила 84%, а соотношение N-монометиланилина к N,N-диметиланилину – 85:15. Однако использование дорогостоящего CaH<sub>2</sub> в качестве восстановителя, который нерастворим в анилине, значительно снижает привлекательность этого метода для практического применения.

Комплекс [RuCl<sub>2</sub>(*p*-сумене)]<sub>2</sub> [Ru]-3 в сочетании с Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> очень эффективен для восстановительного N-алкилирования анилина альдегидами с получением вторичных аминов с хорошим выходом. Реакция проходит в мягких условиях (20°C, 4 ч) с высокой хемоселективностью. Катализатор [Ru]-3 толерантен к широкому спектру функциональных групп в молекулах обоих субстратов, таких как Me, Ph, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>Me, F, Cl, Br, OMe [175].

В аналогичных условиях в присутствии [Ru]-3 легко алкилируются N-метиланилины (схема 70).

Известен пример N-алкилирования анилинов с альдегидами в присутствии Pd/C с участием формиата аммония как источника водорода. В частности, реакция анилина с формальдегидом и HCO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> приводит к N-метиланилину с выходом 45% (схема 71) [176].

N-Монометилирование анилинов параформальдегидом и молекулярным водородом (0.5 МПа) катализирует CuAlO<sub>x</sub> [177]. Выход N-метиланилина составил 89% (120°C, 9 ч). Аналогичная реакция анилина и *m*-аминофенола с параформальдегидом в присутствии никеля Ренея (6 мас%) в токе водорода (1.7 МПа) проходит в более жестких условиях (180°C, 8 ч) [178]. Выход N,N-диметиланилина

Схема 70.

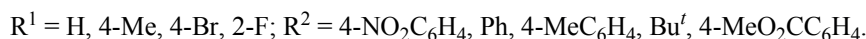
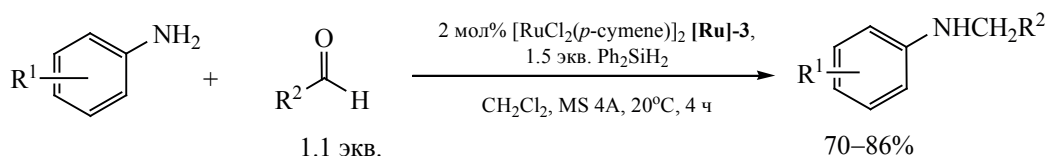


Схема 71.

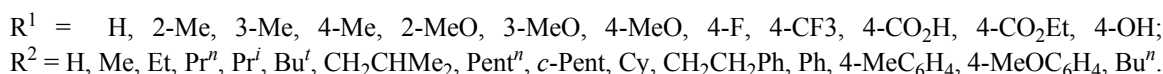
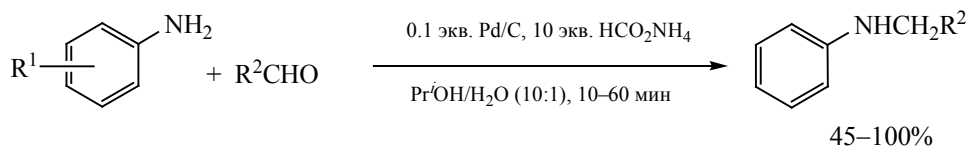
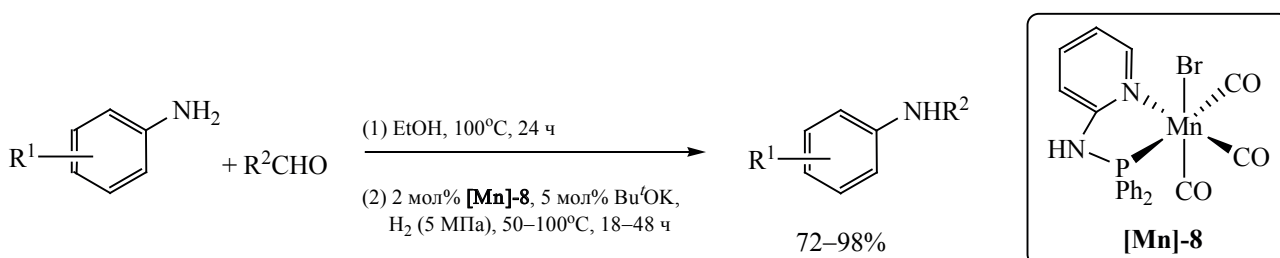


Схема 72.



и N,N-диметил-3-гидроксианилина составил 65 и 21% соответственно.

В работе [179] осуществлено N-алкилирование замещенных анилинов с помощью альдегидов и молекулярного водорода в присутствии пиридинилфосфинового комплекса марганца в качестве катализатора (схема 72). Очевидно, что начальной стадией процесса является конденсация анилинов с альдегидами с образованием иминов, которые восстанавливаются водородом до амина.

Согласно работе [180], реакция анилина с бензальдегидом и донором водорода – 2,6-диметил-3,5-дикарбоэтоксидигидропиридином – в присутствии  $\text{Ph}_3\text{PAuCl-AgOTf}$  приводит к образованию N-бензилаанилина с выходом 95%.

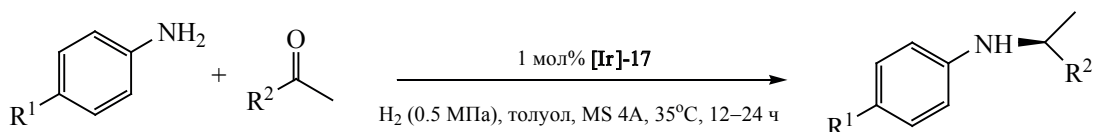
Комплекс иридия **[Ir]-17** в присутствии хиральной фосфорной кислоты **5** катализирует восстановительное N-алкилирование широкого спектра

анилинов с помощью кетонов сложного строения и водорода с образованием оптически активных аминов (схема 73) [181].

## 6. N-МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ $\text{CO}_2$ И ВОДОРОДА

Разработка новых синтетических подходов, направленных на утилизацию диоксида углерода, является одной из важнейших задач химиков-синтетиков. В последние годы активно проводятся работы по восстановительному N-метилированию аминов, в частности анилина и его производных, с помощью диоксида углерода и молекулярного водорода (или его доноров) в присутствии гетерогенных и металлокомплексных катализаторов на основе Pd, Ru, Rh, Cu, Re и Au [10, 11, 22, 182–186]. Так, кластер  $\text{Pd/CuZrO}_x$  катализирует N-метилирование анилина с помощью  $\text{CO}_2$  (1 МПа) и

Схема 73.



$R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  (92%, *ee* 91%),  $\text{Pent}^n$  (83%, *ee* 92%),  $\tilde{n}\text{-Pr}$  (91%, *ee* 92%);  
 $R^1 = \text{Cl}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$  (86%, *ee* 87%).

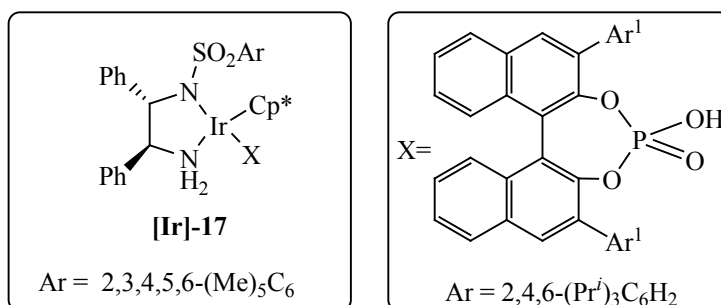


Схема 74.

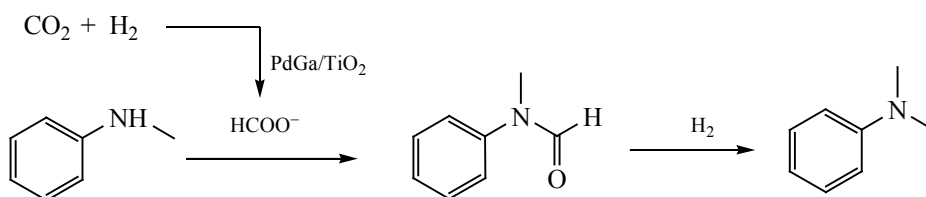
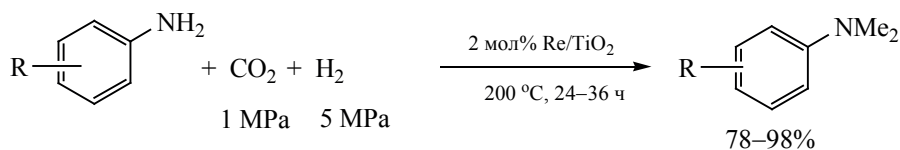


Схема 75.



R = H, 4-Me, 4-MeO, 3-Me.

молекулярного водорода (2.5 МПа) в среде октана при 150°C в течение 30 ч. Выход монометиланилина составил 75% [187].

Эффективным катализатором для прямого метилирования N-метиланилина с помощью CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> до N,N-диметиланилина является PdGa/TiO<sub>2</sub> (схема 74). Конверсия анилина в его присутствии в условиях 180°C, 5 МПа H<sub>2</sub>, 5 МПа CO<sub>2</sub>, 10 ч составила 98%, селективность по N,N-диметиланилину – 94% [188].

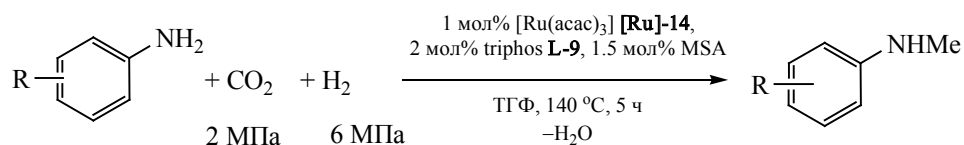
Металлический рений, нанесенный на TiO<sub>2</sub>, катализирует N-метилирование анилинов с помощью CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в жестких условиях за продолжительное время (схема 75) [189].

В работе [190] осуществлен синтез N-монометиланилина (21%) и N,N-диметиланилина (65%) под действием Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 мол%) с использованием CO<sub>2</sub> (2 МПа) в качестве прекурсора метильной группы и молекулярного водорода (6 МПа). Реакция проходит в среде гексана при 140°C за 7 ч.

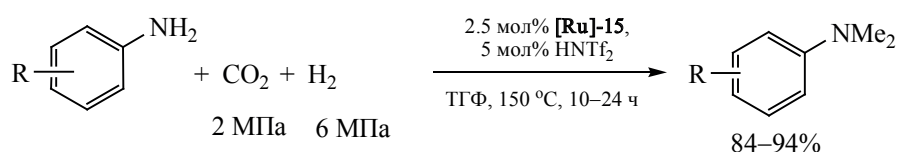
Эффективными катализаторами N-метилирования анилинов с помощью CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> являются комплексы рутения Ru(acac)<sub>3</sub> [Ru]-14 – triphos L-9 [184] и [Ru(triphos)(tmm)] [Ru]-15 (схема 76) [185]. Так, в работе [184] осуществлено N-метилирование анилинов помощью CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в присутствии каталитической системы Ru(acac)<sub>3</sub>–triphos L-9 и



Схема 76.



R = H (35%), 4-MeO (90%), 4-Me (69%), 4-F (39%), 4-Cl (15%), 4-Br (13%).



R = H, 4-Cl, 3-CF<sub>3</sub>-4-Me, 4-F, 2,4,6-Me<sub>3</sub>.

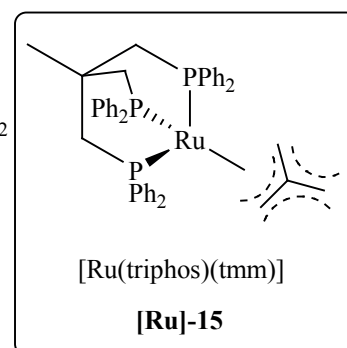
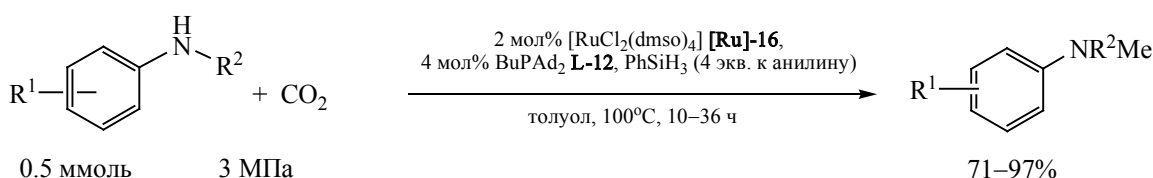
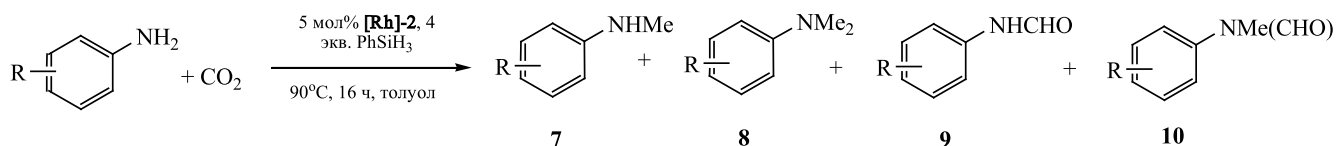


Схема 77.

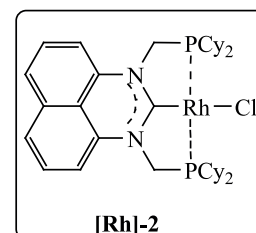


R<sup>1</sup> = H, 4-Cl, 2-CF<sub>3</sub>, 4-CN, 2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>; R<sup>2</sup> = Bn, Me, Ph, Allyl.

Схема 78.



R = H (выход **7/8/9/10** 14/47/28/<2%), 4-Cl (13/30/0/0%), 4-F (32/20/9/0%), 4-Br (9/<2/0/0%), 4-I (<2/5/0/0%), 4-CF<sub>3</sub> (19/29/0/0%), 2,4,6-Me<sub>3</sub> (<2/89/0/0%), 4-MeO (16/36/25/5%).



кислотных добавок или LiCl. Реакция проходит в достаточно жестких условиях: 140 °C, 5 ч при давлении водорода 6 МПа и CO<sub>2</sub> – 2 МПа. Комплекс рутения [Ru(triphos)(tmm)] **[Ru]-15** в аналогичных условиях способствует двойному N-метилированию анилинов и его производных [185].

Восстановительное метилирование анилинов и метиланилинов с помощью CO<sub>2</sub> в условиях (100 °C, 10 ч) удалось осуществить в присутствии Ru-содержащих металлокомплексных катализаторов **[Ru]-16** с использованием в качестве донора водорода фенилсилана (схема 77) [183].

Схема 79.

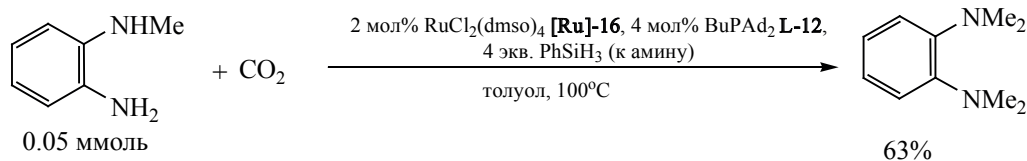
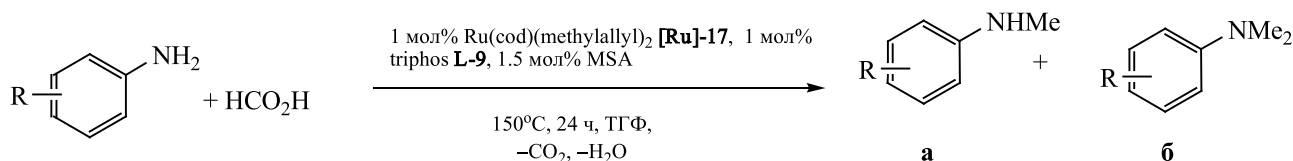
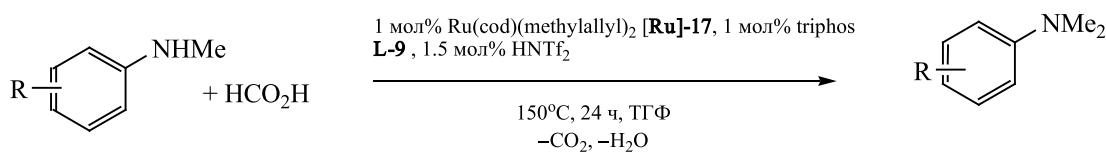


Схема 80.



R = H (выход **а/б** 71/17%), 4-Bu<sup>n</sup> (56/19%), 2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub> (13/1%), 4-F (63/23%), 4-Cl (51/1%), 3-Cl (51/9%), 2-Me-4-Cl (50/1%), 3-MeO (62/17%), 4-MeO (57/29%), 4-CO<sub>2</sub>Bu (54/1%), 4-NO<sub>2</sub> (23/0%).



R = H (85%), 4-Cl (66%), 3-Cl (44%), 4-MeO (77%).

Восстановительное N-метилирование первичных, вторичных, ароматических и алифатических аминов с помощью CO<sub>2</sub> и фенилсилана катализируют также комплексы Rh(I) **[Rh]-2**, имеющие в составе карбеновый лиганд (NHC) на основе пиримидина. Реакция проходит неоднозначно из-за образования наряду с метилпроизводными формилпроизводных **9**, **10** [191]. При увеличении концентрации PhSiH<sub>3</sub> до 8 экв. удается повысить селективность реакции по монометилпроизводным **7** для анилина, 2,4,6-триметиланилина и 4-метоксанилина до 99%, за счет снижения доли N-формиланилинов **9** и **10** до 0% (схема 78).

Каталитическая система RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub> **[Ru]-16**–BuPAD<sub>2</sub> **L-12** способствует исчерпывающему метилированию N-метил-*o*-фенилендиаминa с помощью диоксида углерода и гидрирующего агента – фенилсилана (схема 79) [183].

## 7. НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ АНИЛИНОВ

В литературе известны методы получения N-алкиланилинов алкилированием анилина ор-

тоформиагом, ацетонитрилом, а также переаминованием. Разработан метод N-метилирования анилинов с использованием муравьиной кислоты и водорода в присутствии рутениевых(II) катализаторов **[Ru]-17** (схема 80) [192].

В работе предложен вероятный механизм реакции, согласно которому образование группы NCH<sub>3</sub> происходит в несколько стадий, включающих катализируемое комплексом родия **[Ru]-17** разложение HCOOH с образованием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, формилирование и перенос водорода (схема 81).

Известен метод N-алкилирования анилина и его производных карбоновыми кислотами. В частности, N-алкилирование анилинов с использованием RCOOH и фенилсилана в качестве восстановителя катализирует карбонильный комплекс железа Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (схема 82) [193].

На схеме 83 приведен возможный механизм реакции, согласно которому образование N-алкилпроизводных происходит по двум маршрутам. Первый маршрут начинается с амидирования кислоты. Процесс завершается восстановлением

Схема 81.

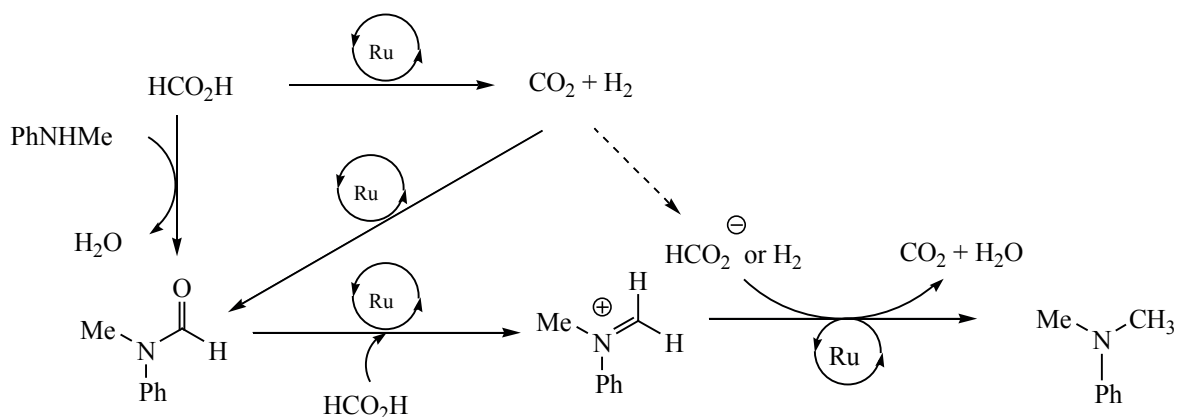
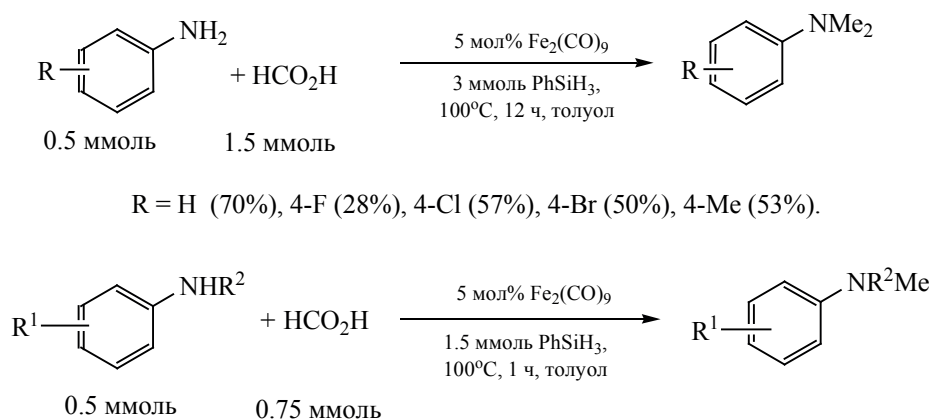
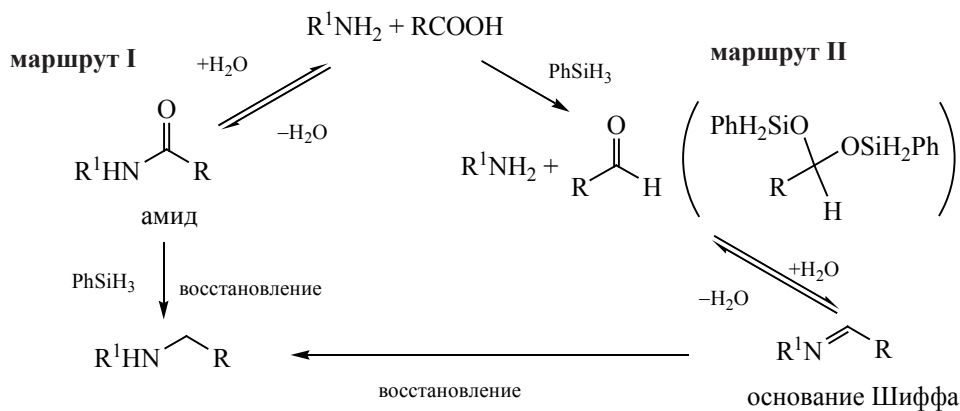


Схема 82.



$\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$  (92%), 4-Me (89%), 4-MeO (90%), 4-F (88%), 4-Cl (94%), 2-MeO<sub>2</sub>C (8.4%);  
 $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (81%), Pr<sup>i</sup> (61%), Bn (66%), Allyl (83%), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (64%).

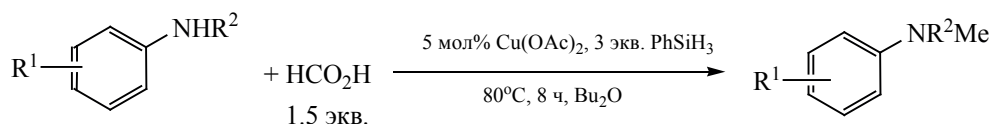
Схема 83.



амида с помощью  $\text{PhSiH}_3$ . Второй маршрут предусматривает восстановление кислоты до альдегида, который реагирует с амином, давая основание

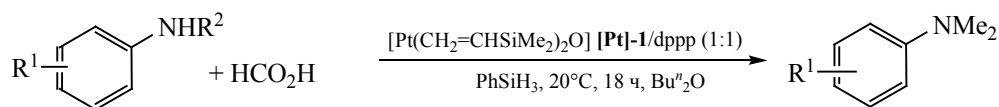
Шиффа. Можно предположить, что основная роль  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  заключается в катализе стадий восстановления амида, кислоты и основания Шиффа.

## Схема 84.



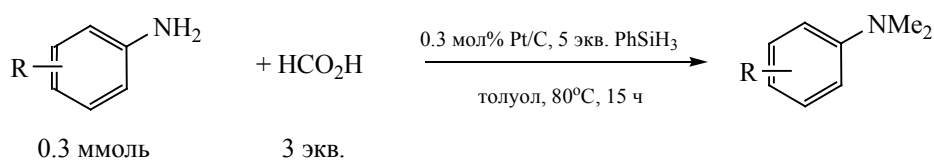
$\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = 4\text{-MeO}$  (92%), 4-Cl (87%), 4-NO<sub>2</sub> (0%);  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Bn}$  (86%), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (81%).

## Схема 85.

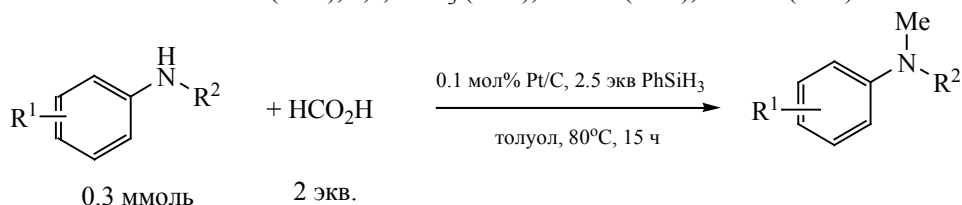


$\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ , 4-F, 4-Cl, 4-Br, 4-SMe, 3-Cl, 2-Cl, 2,5-Me<sub>2</sub>, 2,5-Pr<sup>*i*</sup><sub>2</sub>, 2-Ph (86-99%);  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = 4\text{-MeO}$ , 3-MeO, 4-CO<sub>2</sub>Me, 2-CF<sub>3</sub> (71-94%). dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан.

## Схема 86.



$\text{R} = 4\text{-Cl}$  (96%), 2,4,6-Me<sub>3</sub> (36%), 2-SMe (96%), 4-MeO (95%).



$\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (76%), Pr<sup>*i*</sup> (64%), Ph (72%), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (86%), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN (55%);  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = 4\text{-Me}$  (80%), 3-Me (69%), 3-Cl (93%), 4-CO<sub>2</sub>Et (91%), 4-NO<sub>2</sub> (61%), 4-Br (79%), 4-MeO (74%).

Восстановительное метилирование вторичных аминов с помощью муравьиной кислоты и фенилсилана катализирует ацетат меди(II) (схема 84) [194].

Разработан метод N-метилирования анилинов под действием платиновых катализаторов [Pt]-1 с использованием муравьиной кислоты и силанов в качестве восстановителя (схема 85). Реакция проходит в мягких условиях (20–60°C, 18 ч) [195].

Высокодисперсная металлическая платина, нанесенная на активированный уголь, катализирует N-метилирование анилина, его производных и N-алкиланилинов муравьиной кислотой в присутствии восстановителя PhSiH<sub>3</sub> (схема 86) [196].

В работе [197] N-метиланилин был получен двухстадийным методом: на первой стадии анилин реагирует с триэтилортоформиатом под действием мезопористого цеолита MCM-41-SO<sub>3</sub>H с образованием промежуточного этил-N-фенилформимидата **8**, который на второй стадии восстанавливается с помощью NaBH<sub>3</sub>(OAc) (схема 87).

В работе [198] осуществлено селективное моно-N-алкилирование анилина и его производных с помощью диалкилфосфитов под действием соединений меди, железа, цинка и индия (схема 88). Селективность реакции по моно-N-алкиланилину в значительной степени повышается при замене обычного нагрева на микроволновое излучение.

Схема 87.

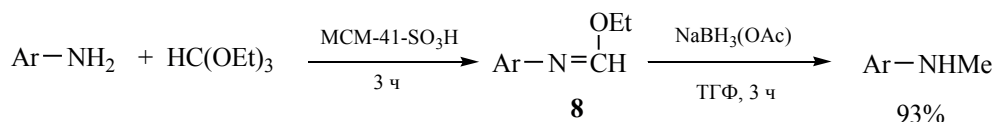
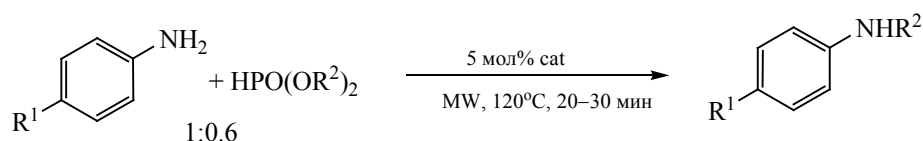


Схема 88.



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Et}, \text{cat} = \text{CuCl}_2$  (17%),  $\text{FeCl}_3$  (5%),  $\text{InCl}_3$  (50% + 10% диалкиламина),  $\text{ZnCl}_2$  (20%),  $\text{Cu(OTf)}_2$  (59%),  $\text{In(OTf)}_3$  (87%),  $\text{Zn(OTf)}_2$  (44% + 20% диалкиламина);  $\text{cat} = \text{In(OTf)}_3$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$  (61–91%)

Схема 89.

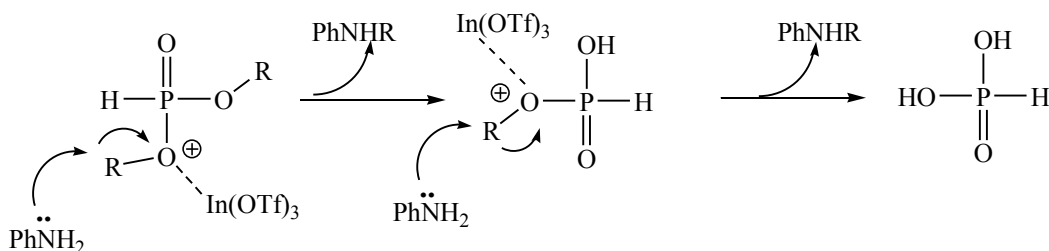
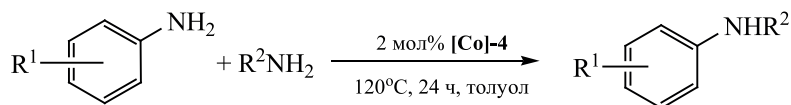


Схема 90.



$\text{R}^2 = \text{Hex}^n, \text{R}^1 = \text{H}$  (92%), 4-Me (88%), 3,5-Me<sub>2</sub> (94%), 4-MeO (97%), 2-MeO (51%), 2,4-Me<sub>2</sub> (41%), 4-Ph (59%), 4-F (89%), 4-CF<sub>3</sub> (32%), 2-F (71%), 4-Pr<sup>i</sup> (95%), 3-F-4-MeO (74%);  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Pent}^n$  (92%), Oct<sup>n</sup> (98%), Bn (86%), 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (68%), Cy (92%), PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (64%), фурфурил (45%), 2-Bu (56%).

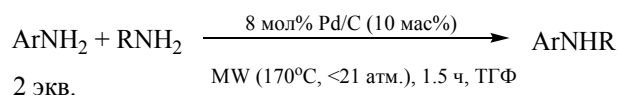
ние. На схеме 89 приведен возможный механизм реакции.

Еще один метод синтеза N-алкил- и N,N-диалкиланилинов основан на реакции переаминирования. Так, в работе [199] осуществлено катализируемое комплексом кобальта [Co]-4 селективное N-алкилирование анилина и его производных первичными и вторичными аминами с получением большого количества вторичных аминов (схема 90).

Аналогичную реакцию с участием 2-пропил-, 2-бутил- и 1-гексиламинов с анилином и его производными катализирует палладий на угле. Катализатор может быть повторно использован не менее трех раз (схема 91) [200].

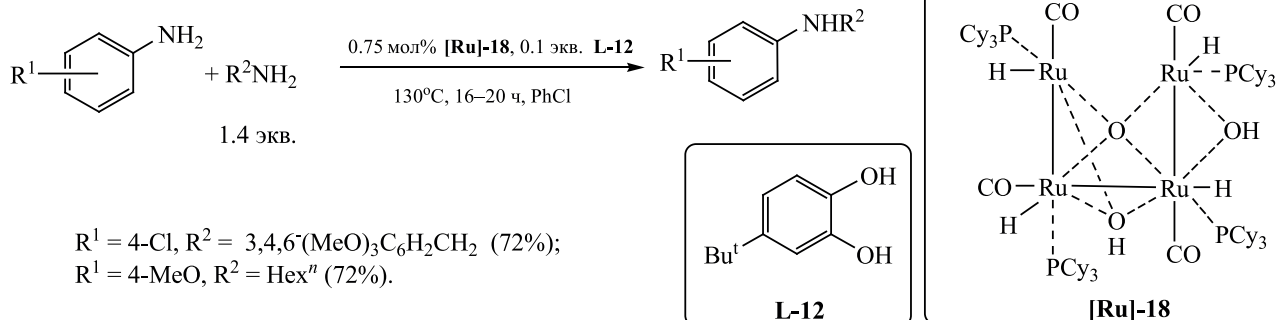
Каталитическая система, состоящая из четырехъядерного комплекса Ru-H [Ru]-18 с катехиновым лигандом L-12, катализирует реакцию n-гексиламина и 3,4,6-триметоксибензиламина с 4-хлор- и 4-метоксианилинами (схема 92) [201].

## Схема 91.

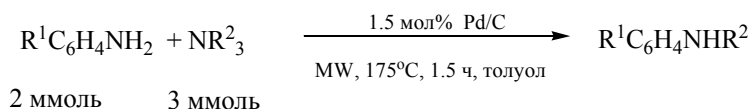


Ar = Ph, R = Hex<sup>n</sup> (92%), Pr<sup>i</sup> (72%), PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (36%); Ar = 2,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R = 2-Bu (86%);  
Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = Cy (79%); R = Bu<sup>n</sup>, Ar = 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (79%), 2-OH (67%), 4-CO<sub>2</sub>Me (34%).

## Схема 92.

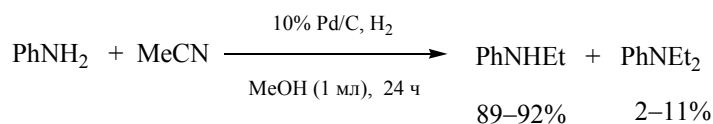


## Схема 93.



R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Pr<sup>n</sup> (92%), Bu<sup>n</sup> (93%), Hex<sup>n</sup> (95%), Bn (41%); R<sup>1</sup> = 4-Me, R<sup>2</sup> = Pr (94%),  
Oct (96%); R<sup>2</sup> = Pr, R<sup>1</sup> = 3-CF<sub>3</sub> (57%), 2-F (31%), 4-F (40%), 2-Bu<sup>t</sup> (66%), 3-Me (91%),  
2-Me (92%); R<sup>2</sup> = Hex, R<sup>1</sup> = 2-Me (94%), 2-MeO (95%).

## Схема 94.



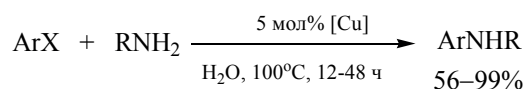
В работе [202] осуществлен синтез N-алкиланилинов взаимодействием анилинов с третичными аминами под действием гетерогенного Pd-содержащего катализатора (схема 93). Реакция проходит в среде толуола при микроволновом нагревании (175°C, 1.5 ч).

Авторами работы [203] разработан метод получения N-этиланилина с использованием ацетонитрила (алкилирующий агент) и водорода. Реакцию катализируют Pd/C и Rh/C (20°C). Выходы N-этиланилина и диэтиланилина составили 89–100

и 0–11% соответственно (схема 94). Недостатком данного метода является значительная продолжительность реакции и использование дорогостоящих катализаторов Pd/C и Rh/C.

N-Алкиланилины можно получить взаимодействием арилгалогенидов с метиламином в присутствии медного порошка (5 мол%) при 100°C за 12–48 ч. Выход N-алкиланилинов составил 56–99% (схема 95) [204]. Синтезировать дифениламин из анилина и бромбензола в аналогичных условиях авторам не удалось.

## Схема 95.



X = Cl, Br, I; Ar = Ph, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-NO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-AcC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R = H, Me, Et, Bu<sup>n</sup>, Cy.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в обзоре данных следует, что методы синтеза N-алкилзамещенных анилинов, основанные на реакциях N-алкилирования анилинов арилгалогенидами, спиртами, диметилкарбонатом, альдегидами и CO<sub>2</sub>/H имеют много общего, в том числе и общие достоинства и недостатки. Серьезным недостатком метода N-алкилирования анилина и его производных алкилгалогенидами под действием цеолитов, а также комплексов Ni, Rh и Cu является образование побочных продуктов: HCl, HBr, HI и необходимость их утилизации. Диметилкарбонат как N-метилирующий агент по отношению к анилинам из-за дороговизны и необходимости проведения реакции при температуре выше его точки кипения пока нашел ограниченное применение. N-Метилирование анилинов с помощью формальдегида и донора водорода или CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> требует специального оборудования, что также ограничивает их практическое применение как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

Наибольший интерес в препаративном и промышленном плане из-за образования побочного продукта – воды – представляет метод синтеза N-алкил-, N,N-диалкиланилинов с использованием спиртов в качестве алкилирующих агентов. Поэтому неудивительно, что в последние годы достигнуты большие успехи в N-алкилировании анилинов и его производных спиртами под действием металлокомплексных катализаторов на основе соединений и комплексов Cu, Ti, Fe, Ni, Co, Mn, Au, Ru, Ir, Pd и Os. Комплексы указанных переходных металлов толерантны по отношению к основным функциональным группам в молекулах анилинов, так и спиртов, что позволяет вовлечь в реакцию субстраты самого сложного строения, в том числе и вторичные спирты. Изменяя природу централь-

ного атома переходного металла и его лигандного окружения, удается легко управлять селективностью реакции N-алкилирования анилинов. Другими преимуществами металлокомплексных катализаторов являются возможность проведения реакции в мягких условиях и высокая производительность. В частности, число оборотов (TON) для рутенийсодержащих катализаторов N-алкилирования анилина и его производных спиртами достигает 42840.

Исследования N-алкилирования анилинов спиртами будут развиваться по пути повышения селективности и производительности металлокомплексных катализаторов за счет использования новых типов лигандов, комплексов и нанесенных форм катализаторов. Лучшими носителями для них могут быть цеолиты различных марок, способные повлиять на селективность реакции из-за молекулярно-ситового эффекта. Нанесенные формы металлокомплексных катализаторов перспективны для использования в реакторах проточного типа.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (пер. № АААА-А19-119022290009-3).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gessner T., Mayer U. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. P. 425. doi 10.1002/14356007.a27\_179
2. van der Vlugt J.I. // Chem. Soc. Rev. 2010. Vol. 39. N 6. P. 2302. doi 10.1039/b925794m

3. *Guillaume D.* // *J. Nat. Prod.* 2005. Vol. 68. N 11. P. 1715. doi 10.1021/np0582630
4. *Bähn S., Imm S., Neubert L., Zhang M., Neumann H., Beller M.* // *Chem. Cat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 1853. doi 10.1002/cctc.201100255.
5. *Reed-Berendt B.G., Polidano K., Morrill L.C.* // *Org. Biomol. Chem.* 2019. Vol. 17. N 7. P. 1595. doi 10.1039/c8ob01895b
6. *Salvatore R.N., Yoon C.H., Jung K.W.* // *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57. P. 7785. doi 10.1016/S0040-4020(01)00722-0
7. *Natte K., Neumann H., Beller M., Jagadeesh R.V.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. N 23. P. 6384. doi 10.1002/anie.201612520
8. *Tundo P., Selva M.* // *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35. N 9. P. 706. doi 10.1021/ar010076f
9. *Selva M., Perosa A.* // *Green Chem.* 2008. Vol. 10. N 4. P. 457. doi 10.1039/b713985c
10. *Tlili A., Frogneux X., Blondiaux E., Cantat T.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. N 10. P. 2543. doi 10.1002/anie.201310337
11. *Klankermayer J., Wesselbaum S., Beydoun K., Leitner W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. N 26. P. 7296. doi 10.1002/anie.201507458
12. *Naota T., Takaya H.* // *Chem. Rev.* 1998. Vol. 98. N 7. P. 2599. doi 10.1021/cr9403695
13. *Suzuki T.* // *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111. N 3. P. 1825. doi 10.1021/cr100378r
14. *Fujita K., Yamaguchi R.* // *Synlett.* 2005. N 4. P. 560. doi 10.1055/s-2005-862381
15. *Hamid M.H.S.A., Slatford P.A., Williams J.M.J.* // *Adv. Synth. Catal.* 2007. Vol. 349. N 10. P. 1555. doi 10.1002/adsc.200600638
16. *Haynes A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. N 33. P. 5993. doi 10.1002/anie.200903039
17. *Fujita, K., Yamaguchi R.* *Iridium Complexes in Organic Synthesis.* Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 396.
18. *Nixon T.D., Whittlesey M.K., Williams J.M.J.* // *Dalton Trans.* 2009. N 5. P. 753. doi 10.1039/B813383B
19. *Dobereiner G.E., Crabtree R.H.* // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. N 2. P. 681. doi 10.1021/cr900202j
20. *Guillena G., Ramón D.J., Yus M.* // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. N 3. P. 1611. doi 10.1021/cr9002159
21. *Yang Q., Wang Q., Yu Z.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. N 8. P. 2305. doi 10.1039/C4CS00496E
22. *Li Y., Cui X., Dong K., Junge K., Beller M.* // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7. N 2. P. 1077. doi 10.1021/acscatal.6b02715
23. *Chen Y.* // *Chem. Eur. J.* 2019. Vol. 25. N 14. P. 3405. doi 10.1002/chem.201803642
24. *Spargo P.* // *Org. Proc. Res. Dev.* 2003. Vol. 7. N 6. P. 1084. doi 10.1021/op0341364
25. *Kleeman A., Engels J., Kutscher B., Reichert D.* // *Org. Proc. Res. Dev.* 2002. Vol. 6. N 5. P. 739. doi 10.1021/op0200423
26. *March J.* // *Appl. Organomet. Chem.* 1993. Vol. 7. P. 293. doi 10.1002/aoc.590070411
27. *Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y.* // *Chem. Lett.* 1982. Vol. 11. № 11. P. 1783. doi 10.1246/cl.1982.1783
28. *Onaka M., Umezono A., Kawai M., Izumi Y.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. N 17. P. 1202. doi.org/10.1039/c39850001202.
29. *Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y.* // *J. Incl. Phenom.* 1984. Vol. 2. N 1–2. P. 359. doi 10.1007/BF00663276
30. *Onaka M., Izumi Y.* // *J. Synth. Org. Chem. Japan.* 1989. Vol. 47. N 3. P. 233. doi 10.5059/yukigoseikyokaishi.47.233
31. *Hayat S., Atta-ur-Rahman, Choudhary M.I., Khan K.M., Schumann W., Bayer E.* // *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57. N 50. P. 9951. doi 10.1016/S0040-4020(01)00989-9
32. *Gawande M.B., Deshpande S.S., Satam J.R., Jayaram R.V.* // *Catal. Commun.* 2007. Vol. 8. N 3. P. 576. doi 10.1016/j.catcom.2006.08.011
33. *Shetty M.R., Kshirsagar S.W., Lanka S.V., Samant S.D.* // *Green Chem. Lett. Rev.* 2012. Vol. 5. N 3. P. 291. doi 10.1080/17518253.2011.624127
34. *Chen, Yang L.-M.* // *J. Org. Chem.* 2007. Vol. 72. N 16. P. 6324. doi 10.1021/jo0709448
35. *Kim M., Chang S.* // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. N 7. P. 1640. doi 10.1021/ol100437j
36. *Chakraborti G, Paladhi S., Mandal T, Dash J.* // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 14. P. 7347. doi 10.1021/acs.joc.7b03020
37. *Narayanan S., Deshpande K.* // *Appl. Catal. (A).* 2000. Vol. 199. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0926-860X(99)00540-2
38. *Иванова И.И., Помахина Е.Б., Ребров А.И., Ванг В., Хунгер М., Вейткамп Е.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. № 5. С. 764; *Ivanova I.I., Pomakhina E.B., Rebrov A.I., Wang W., Hunger M., Weitkamp J.* // *Kinet. Catal.* 2003. Vol. 44. N 5. P. 701. doi 10.1023/A:1026158525990
39. *Стыценко В.Д., Тао До Хыу, Винокуров В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. № 3. С. 402; *Stytsenko V.D., Do Huu T., Vinokurov V.A.* // *Kinet. Catal.* 2005. Vol. 46, N 3. P. 376. doi 10.1007/s10975-005-0088-6
40. *Luque R., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A.* // *J. Mol. Catal. (A).* 2007. Vol. 269. N 1–2. P. 190. doi 10.1016/j.molcata.2007.01.023
41. *Su J., Li X., Chen Y., Cui Y., Xu J, Qian C., Chen X.* // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 60. P. 55643. doi 10.1039/c6ra07998a
42. *Garces L.J., Makwana V.D., Hincapie B., Sacco A., Suib S.L.* // *J. Catal.* 2003. Vol. 217. N 1. P. 107. doi 10.1016/S0021-9517(03)00048-4



43. *Valot F., Fache F., Jacquot R., Spagnol M., Lemaire M.* // *Tetrahedron Lett.* 1999. Vol. 40. N 19. P. 3689. doi 10.1016/S0040-4039(99)00588-2
44. *Minakata S., Morino Y., Oderaotoshi Y., Komatsu M.* // *Org. Lett.* 2006. Vol. 8. N 15. P. 3335. doi 10.1021/ol061182q
45. *Maclean D., Hale R., Chen M.* // *Org. Lett.* 2001. Vol. 3. N 19. P. 2977. doi 10.1021/ol0163124
46. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса / Под ред. Л.Ф. Голдсби., А.П. Олбрайта. М.: Химия, 1982. 366 с.
47. *Jamil M.A.R., Touchy A.S., Rashed M.N., Ting K.W., Siddiki S.M.A.H., Toyao T., Maeno Z., Shimizu K.* // *J. Catal.* 2019. Vol. 371. P. 47. doi 10.1016/j.jcat.2019.01.027
48. *Liu X., Hermange P., Ruiz J., Astruc D.* // *ChemCatChem.* 2016. Vol. 8. N 6. P. 1043. doi 10.1002/cctc.201501346
49. *Zhang L., Zhang Y., Deng Y., Shi F.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 19. P. 14514. doi 10.1039/C4RA13848A
50. *Shiraishi Y., Fujiwara K., Sugano Y., Ichikawa S., Hirai T.* // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. N 3. P. 312. doi 10.1021/cs300756f
51. *Furukawa S., Suzuki R., Komatsu T.* // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. N 9. P. 5946. doi 10.1021/acscatal.6b01677
52. *Kwon M.S., Kim S., Park S., Bosco W., Chidrala R.K., Park J.* // *J. Org. Chem.* 2009. Vol. 74. N 7. P. 2877. doi 10.1021/jo8026609
53. *Zhang Y., Qi X., Cui X., Shi F., Deng Y.* // *Tetrahedron Lett.* 2011. Vol. 52. N 12. P. 1334. doi 10.1016/j.tetlet.2011.01.059
54. *Shimizu K.I., Imaiida N., Kon K., Hakim Siddiki S.M.A., Satsuma A.* // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. N 5. P. 998. doi 10.1021/cs4001267
55. *Cui X., Dai X., Deng Y., Shi F.* // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. N 11. P. 3665. doi 10.1002/chem.201203417
56. *Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А.* // *ЖОХ.* 2014. Т. 84. № 5. С. 733; *Попов Ю. В., Мокхов В.М., Танкабекян Н.А.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 5. P. 826. doi 10.1134/S1070363214050065
57. *Martínez R., Ramón D.J., Yús M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2009. Vol. 7. N 10. P. 2176. doi 10.1039/b901929d
58. *Rafiee E., Joshaghani M., Abadi P.G.S.* // *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44. N 4. P. 2503. doi 10.1007/s11164-017-3243-6
59. *Ghanimati M., Abdoli Senejani M., Isfahani T.M., Bodaghifard M.A.* // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 32. N 12. P. e4591. doi 10.1002/aoc.4591
60. *Liu H., Chuah G.K., Jaenicke S.* // *J. Catal.* 2012. Vol. 292. P. 130. doi 10.1016/j.jcat.2012.05.007
61. *Geukens I., Vermoortele F., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., De Vos D.E.* // *Appl. Catal. (A).* 2014. Vol. 469. N 2014. P. 373. doi 10.1016/j.apcata.2013.09.044
62. *Cui X., Zhang Y., Shi F., Deng Y.* // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. N 3. P. 1021. doi 10.1002/chem.201001915
63. *Shimizu K., Nishimura M., Satsuma A.* // *ChemCatChem.* 2009. Vol. 1. N 4. P. 497. doi 10.1002/cctc.200900209
64. *Sarno M., Iuliano M., Ponticorvo E.* // *Mater. Today Proc.* 2020. Vol. 20. P. 16. doi 10.1016/j.matpr.2019.08.151
65. *Ishida, T., Kawakita, N., Akita, T., Haruta M.* // *Gold Bull.* 2009. Vol. 42. N 4. P. 267.
66. *Stibal D., Sá J., Bokhoven J.A. van.* // *Catal. Sci. Technol.* 2013. Vol. 3. N 1. P. 94. doi 10.1039/C2CY20511D
67. *He L., Lou X.B., Ni J., Liu Y.M., Cao Y., He H.Y., Fan K.N.* // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. N 47. P. 13965. doi 10.1002/chem.201001848
68. *Zhu H., Dong X., Shi L., Sun Q.* // *J. Nat. Gas Chem.* 2010. Vol. 19. N 1. P. 67. doi 10.1016/S1003-9953(09)60036-0
69. *Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б., Герасименко В.А., Томских Т.А., Янова К.* // *Вопросы хим. и хим. техн.* 2008. № 3. С. 28.
70. *Zhang L., Zhang Y., Deng Y., Shi F.* // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. N 6. P. 3226. doi 10.1039/C5CY00316D
71. *Vijayaraj M., Gopinath C.S.* // *Appl. Catal. (A).* 2007. Vol. 320. P. 64. doi 10.1016/j.apcata.2006.12.016
72. *Likhar P.R., Arundhathi R., Kantam M.L., Prathima P.S.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. Vol. 2009. N 31. P. 5383. doi 10.1002/ejoc.200900628
73. *Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л., Кардаш Т.Ю., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Романенко А.В.* // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 3. С. 364; *Bukhtiyarova M.V., Nuzhdin A.L., Kardash T.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Romanenko A.V.* // *Kinet. Catal.* 2019. Vol. 60. N 3. P. 343. doi 10.1134/S0023158419030030
74. *Jiang L., Guo F., Wang Y., Jiang J., Duan Y., Hou Z.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. Vol. 8. N 11. P. 2046. doi 10.1002/ajoc.201900509
75. *Goyal V., Gahtori J., Narani A., Gupta P., Bordoloi A., Natte K.* // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84. N 23. P. 15389. doi 10.1021/acs.joc.9b02141
76. *Rawlings A.J., Diorazio L.J., Wills M.* // *Org. Lett.* 2015. Vol. 17. P. 1086. doi 10.1021/ol503587n
77. *Pan H.J., Ng T.W., Zhao Y.* // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 11907. doi 10.1039/c5cc03399c
78. *Brown T.J., Cumbes M., Diorazio L.J., Clarkson G.J., Wills M.* // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82. P. 10489. doi 10.1021/acs.joc.7b01990
79. *Plank T.N., Drake J.L., Kim D.K., Funk T.W.* // *Adv. Synth. Catal.* 2012. Vol. 354. N 4. P. 597. doi 10.1002/adsc.201100896

80. Yan T., Feringa B.L., Barta K. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. N 1. P. 381. doi 10.1021/acscatal.5b02160
81. Yan T., Feringa B.L., Barta K. // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. N 1. P. 5602. doi 10.1038/ncomms6602
82. Lator A., Gaillard S., Poater A., Renaud J.L. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 19. P. 5985. doi 10.1021/acs.orglett.8b02080
83. Polidano K., Allen B.D.W., Williams J.M.J., Morrill L.C. // ACS Catal. 2018. Vol. 8. N 7. P. 6440. doi 10.1021/acscatal.8b02158
84. Mastalir M., Glatz M., Gorgas N., Stöger B., Pittenauer E., Allmaier G., Veiros L.F., Kirchner K. // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. N 35. P. 12316. doi 10.1002/chem.201603148
85. Zhao Y., Foo S.W., Saito S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. N 13. P. 3006. doi 10.1002/anie.201006660
86. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 10. С. 1469; Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Aminov R.I. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 10. P. 1447. doi 10.1134/S1070428013100072
87. Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Asylbaeva R.S., Aminov R.I., Dzhemilev U.M. // Arkivoc. 2014. Vol. 2014, N 5. doi 10.3998/ark.5550190.p008.743
88. Пат. 2547046 (2015). РФ // С. А. 2015. Vol. 162. P. 527401.
89. Zhang G., Yin Z., Zheng S. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 2. P. 300. doi 10.1021/acs.orglett.5b03461
90. Rösler S., Ertl M., Irrgang T., Kempe R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. N 50. P. 15046. doi 10.1002/anie.201507955
91. Liu Z., Yang Z., Yu X., Zhang H., Yu B., Zhao Y., Liu Z. // Adv. Synth. Catal. 2017. Vol. 359. N 24. P. 4278. doi 10.1002/adsc.201701044
92. Emayavaramban B., Chakraborty P., Manoury E., Poli R., Sundararaju B. // Org. Chem. Front. 2019. Vol. 6. N 6. P. 852. doi 10.1039/c8qo01389f
93. Mastalir M., Tomsu G., Pittenauer E., Allmaier G., Kirchner K. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 14. P. 3462. doi 10.1021/acs.orglett.6b01647
94. Elangovan S., Neumann J., Sortais J.B., Junge K., Darcel C., Beller M. // Nat. Commun. 2016. Vol. 7. P. 1. doi 10.1038/ncomms12641
95. Bruneau-Voisine A., Wang D., Dorcet V., Roisnel T., Darcel C., Sortais J.-B. // J. Catal. 2017. Vol. 347. P. 57. doi 10.1016/j.jcat.2017.01.004
96. Neumann J., Elangovan S., Spannenberg A., Junge K., Beller M. // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. N 23. P. 5410. doi 10.1002/chem.201605218
97. Homberg L., Roller A., Hultsch K.C. // Org. Lett. 2019. Vol. 21. N 9. P. 3142. doi 10.1021/acs.orglett.9b00832
98. Fertig R., Irrgang T., Freitag F., Zander J., Kempe R. // ACS Catal. 2018. Vol. 8. N 9. P. 8525. doi 10.1021/acscatal.8b02530
99. Huang M., Li Y., Li Y., Liu J., Shu S., Liu Y., Ke Z. // Chem. Commun. 2019. Vol. 55. N 44. P. 6213. doi 10.1039/c9cc02989c
100. Yu X., Liu C., Jiang L., Xu Q. // Org. Lett. 2011. Vol. 13. N 23. P. 6184. doi 10.1021/ol202582c
101. Enyong A.B., Moasser B. // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79. N 16. P. 7553. doi 10.1021/jo501273t
102. Hamid M.H.S.A., Williams J.M.J. // Chem. Commun. 2007. N 7. P. 725. doi 10.1039/b616859k
103. Marichev K.O., Takacs J.M. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. N 4. P. 2205. doi 10.1021/acscatal.6b00175
104. Huh K.-T., Tsuji Y., Kobayashi M., Okuda F., Watanabe Y. // Chem. Lett. 1988. Vol. 17. N 3. P. 449. doi 10.1246/cl.1988.449
105. Del Zotto A., Baratta W., Sandri M., Verardo G., Rigo P. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 2004. N 3. P. 524. doi 10.1002/ejic.200300518
106. Kaloğlu M., Gürbüz N., Sémeril D., Özdemir İ. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018. N 10. P. 1236. doi 10.1002/ejic.201701479
107. Dang T.T., Ramalingam B., Seayad A.M. // ACS Catal. 2015. Vol. 5. N 7. P. 4082. doi 10.1021/acscatal.5b00606
108. Roy B.C., Debnath S., Chakrabarti K., Paul B., Maji M., Kundu S. // Org. Chem. Front. 2018. Vol. 5. N 6. P. 1008. doi 10.1039/c7qo01061c
109. Naskar S., Bhattacharjee M. // Tetrahedron Lett. 2007. Vol. 48. N 19. P. 3367. doi 10.1016/j.tetlet.2007.03.075
110. Ogata O., Nara H., Fujiwhara M., Matsumura K., Kayaki Y. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 13. P. 3866. doi 10.1021/acs.orglett.8b01449
111. Choi G., Hong S.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 21. P. 6166. doi 10.1002/anie.201801524
112. Paul B., Shee S., Chakrabarti K., Kundu S. // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. N 11. P. 2370. doi 10.1002/cssc.201700503
113. Das K., Nandi P.G., Islam K., Srivastava H.K., Kumar A. // Eur. J. Org. Chem. 2019. Vol. 2019. N 40. P. 6855. doi 10.1002/ejoc.201901310
114. Jumde V.R., Gonsalvi L., Guerriero A., Peruzzini M., Taddei M. // Eur. J. Org. Chem. 2015. Vol. 2015. N 8. P. 1829. doi 10.1002/ejoc.201403636
115. Watanabe Y., Tsuji Y., Ohsugi Y. // Tetrahedron Lett. 1981. Vol. 22. N 28. P. 2667. doi 10.1016/S0040-4039(01)92965-X

116. *Maji M., Chakrabarti K., Paul B., Roy B.C., Kundu S.* // *Adv. Synth. Catal.* 2018. Vol. 360. N 4. P. 722. doi 10.1002/adsc.201701117
117. *Blank B., Michlik S., Kempe R.* // *Chem. Eur. J.* 2009. Vol. 15. N 15. P. 3790. doi 10.1002/chem.200802318
118. *Ruch S., Irrgang T., Kempe R.* // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. N 41. P. 13279. doi 10.1002/chem.201402952
119. *Kawahara R., Fujita K., Yamaguchi R.* // *Adv. Synth. Catal.* 2011. Vol. 353. N 7. P. 1161. doi 10.1002/adsc.201000962
120. *Wetzel A., Wöckel S., Schelwies M., Brinks M.K., Rominger F., Hofmann P., Limbach M.* // *Org. Lett.* 2013. Vol. 15. N 2. P. 266. doi 10.1021/ol303075h
121. *Campos J., Sharninghausen L.S., Manas M.G., Crabtree R.H.* // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. N 11. P. 5079. doi 10.1021/ic502521c
122. *Li F., Xie J., Shan H., Sun C., Chen L.* // *RSC Adv.* 2012. Vol. 2. N 23. P. 8645. doi 10.1039/c2ra21487c
123. *Toyooka G., Tuji A., Fujita K.* // *Synthesis.* 2018. Vol. 50. N 23. P. 4617. doi 10.1055/s-0037-1610252
124. *Jiménez M.V., Fernández-Tornos J., González-Lainez M., Sánchez-Page B., Modrego F.J., Oro L.A., Pérez-Torrente J.J.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. Vol. 8. N 9. P. 2381. doi 10.1039/c7cy02488f
125. *Deng D., Hu B., Yang M., Chen D.* // *Organometallics.* 2018. Vol. 37. N 19. P. 3353. doi 10.1021/acs.organomet.8b00575
126. *Liang R., Li S., Wang R., Lu L., Li F.* // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 21. P. 5790. doi 10.1021/acs.orglett.7b02723
127. *Rasero-Almansa A.M., Corma A., Iglesias M., Sánchez F.* // *ChemCatChem.* 2014. Vol. 6. N 6. P. 1794. doi 10.1002/cctc.201402101
128. *Chen J., Wu J., Tu T.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. N 12. P. 11744. doi 10.1021/acssuschemeng.7b03246
129. *Gnanamgari D., Sauer E.L.O., Schley N.D., Butler C., Incarvito C.D., Crabtree R.H.* // *Organometallics.* 2009. Vol. 28. N 1. P. 321. doi 10.1021/om800821q
130. *Grigg R., Mitchell T.R.B., Sutthivaiyakit S., Tongpenyai N.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981. N 12. P. 611. doi 10.1039/c39810000611
131. *Michlik S., Kempe R.* // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. N 44. P. 13193. doi 10.1002/chem.201001871
132. *Fujita K., Li Z., Ozeki N., Yamaguchi R.* // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. N 13. P. 2687. doi 10.1016/S0040-4039(03)00371-X
133. *Fujita K., Enoki Y., Yamaguchi R.* // *Tetrahedron.* 2008. Vol. 64. N 8. P. 1943. doi 10.1016/j.tet.2007.11.083
134. *Fu A., Liu Q., Jiang M., Xu G.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. Vol. 8. N 4. P. 487. doi 10.1002/ajoc.201900140
135. *Oikawa K., Itoh S., Yano H., Kawasaki H., Obora Y.* // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53. N 6. P. 1080. doi 10.1039/C6CC09279A
136. *Blank B., Madalska M., Kempe R.* // *Adv. Synth. Catal.* 2008. Vol. 350. N 5. P. 749. doi 10.1002/adsc.200700596
137. *Prades A., Corberán R., Poyatos M., Peris E.* // *Chem. Eur. J.* 2008. Vol. 14. N 36. P. 11474. doi 10.1002/chem.200801580
138. *Bertoli M., Choualeb A., Lough A.J., Moore B., Spasyuk D., Gusev D.G.* // *Organometallics.* 2011. Vol. 30. N 13. P. 3479. doi 10.1021/om200437n
139. *Martínez-Asencio A., Ramón D.J., Yus M.* // *Tetrahedron.* 2011. Vol. 67. N 17. P. 3140. doi 10.1016/j.tet.2011.02.075
140. *Seyed, P. M., Behzad, S. H., Mansour S.* // *ChemXpress.* 2017. Vol. 10. N 2. P. 125.
141. *Байгузина А.Р., Мусина Ч.Ф., Хуснутдинов Р.И.* // *ЖОрХ.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1642; *Bayguzina A.R., Musina C.F., Khusnutdinov R.I.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54. N 11. P. 1652. doi 10.1134/S1070428018110052
142. *Martínez-Asencio A., Yus M., Ramón D.J.* // *Synthesis.* 2011. N 22. P. 3730. doi 10.1055/s-0030-1260238
143. *Dang T.T., Shan S.P., Ramalingam B., Seayad A.M.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 53. P. 42399. doi 10.1039/c5ra07225e
144. *Abdukader A., Jin H., Cheng Y., Zhu C.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. N 30. P. 4172. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.068
145. *Wei D., Sadek O., Dorcet V., Roisnel T., Darcel C., Gras E., Clot E., Sortais J.B.* // *J. Catal.* 2018. Vol. 366. P. 300. doi 10.1016/j.jcat.2018.08.008
146. *Gour J., Gatadi S., Malasala S., Yaddanpudi M.V., Nanduri S.* // *J. Org. Chem.* 2019. Vol. 84. N 11. P. 7488. doi 10.1021/acs.joc.9b00717
147. *Yang H., Mao R., Luo C., Lu C., Cheng G.* // *Tetrahedron.* 2014. Vol. 70, N 46. P. 8829. doi 10.1016/j.tet.2014.10.007
148. *Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И., Джемилев У.М.* // *ЖОрХ.* 2012. Т. 48. № 5. С. 693; *Khusnutdinov R.I. Bayguzina A.R., Aminov R.I., Dzh-*

- milev U.M.* // Russ. J. Org. Chem. 2012. Vol. 48. N 5. P. 690. doi 10.1134/S1070428012050107
149. *Trotta F., Tundo P., Moraglio G.* // J. Org. Chem. 1987. Vol. 52. N 7. P. 1300. doi 10.1021/jo00383a024
150. *Selva M., Bomben A., Tundo P.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1997. N 7. P. 1041. doi 10.1039/a606684d
151. *Selva M., Tundo P., Perosa A.* // J. Org. Chem. 2001. Vol. 66. N 3. P. 677. doi 10.1021/jo0006728
152. *Delledonne D., Rivetti F., Romano U.* // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 221. N 1–2. P. 241. doi 10.1016/S0926-860X(01)00796-7
153. *Ono Y.* // Appl. Catal. (A). 1997. Vol. 155. N 2. P. 133. doi 10.1016/S0926-860X(96)00402-4
154. *Selva M., Fabris M.* // Green Chem. 2009. Vol. 11. N 8. P. 1161. doi 10.1039/b904821a
155. *Fu Z., Ono Y.* // Catal. Lett. 1993. Vol. 22. N 3. P. 277. doi 10.1007/BF00810375
156. *Hari Prasad Rao P.R., Massiani P., Barthomeuf D.* // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. N 1. P. 115. doi 10.1007/BF00817038
157. *Selva M.* // J. Mol. Catal. (A). 2004. Vol. 222. N 1–2. P. 273. doi 10.1016/j.molcata.2004.07.011
158. *Selva M., Tundo P., Perosa A.* // J. Org. Chem. 2002. Vol. 67. N 26. P. 9238. doi 10.1021/jo026057g
159. *Selva M., Tundo P., Foccardi T.* // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. N 7. P. 2476. doi 10.1021/jo048076r
160. *Selva M., Tundo P., Perosa A.* // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68. N 19. P. 7374. doi 10.1021/jo034548a
161. *Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Ардиева С.И., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И.* // ЖОХ. 2016. Т. 52. № 11. С. 1574; *Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Y.Y., Ardieva S.I., Khazipova A.N., Kutepov B.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2016. Vol. 52. N 11. P. 1565. doi 10.1134/S1070428016110038
162. *Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Абдрахманов А.Н., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И.* // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 8. С. 1172; *Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Y.Y., Abdrakhmanov A.N., Khazipova A.N., Kutepov B.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 8. P. 1085. doi 10.1134/S1070428019080049
163. *Juarez R., Padilla A., Corma A., Garcia H.* // Catal. Commun. 2009. Vol. 10, N 5. P. 472. doi 10.1016/j.catcom.2008.10.009
164. *Rojas-Buzo S., García-García P., Corma A.* // Catal. Sci. Technol. 2019. Vol. 9. N 1. P. 146. doi 10.1039/C8CY02235F
165. *Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H.* // Appl. Catal. (A). 2010. Vol. 378. N 1. P. 19. doi 10.1016/j.apcata.2010.01.042
166. *Jyothi T.M., Raja T., Talawar M.B., Sreekumar K.* // Synth. Commun. 2000. Vol. 30. N 21. P. 3929. doi 10.1080/00397910008086951
167. *Gooden P.N., Bourne R.A., Parrott A.J., Bevinakatti H.S., Irvine D.J., Poliakoff M.* // Org. Process Res. Dev. 2010. Vol. 14. N 2. P. 411. doi 10.1021/op900307w
168. *Amara Z., Streng E.S., Skilton R.A., Jin J., George M.W., Poliakoff M.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. Vol. 2015. N 28. P. 6141. doi 10.1002/ejoc.201500980
169. *Tayebee R., Seresht E.R., Jafari F., Rabiei S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 32. P. 11001. doi 10.1021/ie4018786
170. *Zheng J., Darcel C., Sortais J.B.* // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. N 91. P. 14229. doi 10.1039/c4cc05517a
171. *Cabrero-Antonino J.R., Adam R., Junge K., Beller M.* // Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. N 22. P. 7956. doi 10.1039/c6cy01401a
172. *Cabrero-Antonino J.R., Adam R., Wärnå J., Murzin D.Y., Beller M.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 351. P. 1129. doi 10.1016/j.cej.2018.06.174
173. *Li Y., Sorribes I., Vicent C., Junge K., Beller M.* // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. N 47. P. 16759. doi 10.1002/chem.201502917
174. *Guyon C., Duclos M.-C., Méta y E., Lemaire M.* // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. N 27–28. P. 3002. doi 10.1016/j.tetlet.2016.05.094
175. *Li B., Zheng J., Zeng W., Li Y., Chen L.* // Synthesis. 2016. Vol. 49. N 6. P. 1349. doi 10.1055/s-0036-1588092
176. *Byun E., Hong B., De Castro K.A., Lim M., Rhee H.* // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. N 25. P. 9815. doi 10.1021/jo701503q
177. *Wang H., Huang Y., Dai X., Shi F.* // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. N 40. P. 5542. doi 10.1039/c7cc02314f
178. *Ge X., Luo C., Qian C., Yu Z., Chen X.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 81. P. 43195. doi 10.1039/c4ra04414b
179. *Wei D., Bruneau-Voisine A., Valyaev D.A., Lugan N., Sortais J.B.* // Chem. Commun. 2018. Vol. 54. N 34. P. 4302. doi 10.1039/c8cc01787e
180. *Zhang M., Yang H., Zhang Y., Zhu C., Li W., Cheng Y., Hu H.* // Chem. Commun. 2011. Vol. 47. N 23. P. 6605. doi 10.1039/c1cc11201e

181. Li C., Villa-Marcos B., Xiao J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. N 20. P. 6967. doi 10.1021/ja9021683
182. Tlili A., Blondiaux E., Frogneux X., Cantat T. // *Green Chem.* 2015. Vol. 17. N 1. P. 157. doi 10.1039/c4gc01614a
183. Li Y., Fang X., Junge K., Beller M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. N 36. P. 9568. doi 10.1002/anie.201301349
184. Li Y., Sorribes I., Yan T., Junge K., Beller M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. N 46. P. 12156. doi 10.1002/anie.201306850
185. Beydoun K., Vom Stein T., Klankermayer J., Leitner W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. N 36. P. 9554. doi 10.1002/anie.201304656
186. Beydoun K., Ghattas G., Thenert K., Klankermayer J., Leitner W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. N 41. P. 11010. doi 10.1002/anie.201403711
187. Cui X., Zhang Y., Deng Y., Shi F. // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. N 88. P. 13521. doi 10.1039/C4CC05119J
188. Su X., Lin W., Cheng H., Zhang C., Li Y., Liu T., Zhang B., Wu Q., Yu X., Zhao F. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. N 105. P. 103650. doi 10.1039/C6RA22089D
189. Toyao T., Siddiki S.M.A.H., Morita Y., Kamachi T., Touchy A.S., Onodera W., Kon K., Furukawa S., Ariga H., Asakura K., Yoshizawa K., Shimizu K.I. // *Chem. Eur. J.* 2017. Vol. 23. N 59. P. 14848. doi 10.1002/chem.201702801
190. Du X.-L., Tang G., Bao H.-L., Jiang Z., Zhong X.-H., Su D.S., Wang J.-Q. // *ChemSusChem.* 2015. Vol. 8. N 20. P. 3489. doi 10.1002/cssc.201500486
191. Lam R.H., McQueen C.M.A., Pernik I., McBurney R.T., Hill A.F., Messerle B.A. // *Green Chem.* 2019. Vol. 21. N 3. P. 538. doi 10.1039/c8gc03094d
192. Savourey S., Lefèvre G., Berthet J.-C., Cantat T. // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. N 90. P. 14033. doi 10.1039/C4CC05908E
193. Qiao C., Yao X.Y., Liu X.F., Li H.R., He L.N. // *Asian J. Org. Chem.* 2018. Vol. 7. N 9. P. 1815. doi 10.1002/ajoc.201800420
194. Qiao C., Liu X.-F., Liu X., He L.-N. // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 6. P. 1490. doi 10.1021/acs.orglett.7b00551
195. Sorribes I., Junge K., Beller M. // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. N 26. P. 7878. doi 10.1002/chem.201402124
196. Zhu L., Wang L.-S., Li B., Li W., Fu B. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. N 16. P. 6172. doi 10.1039/C6CY00674D
197. Sun N., Wang S., Mo W., Hu B., Shen Z., Hu X. // *Tetrahedron.* 2010. Vol. 66. N 35. P. 7142. doi 10.1016/j.tet.2010.06.091
198. Kundu S.K., Mitra K., Majee A. // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. N 23. P. 8649. doi 10.1039/c3ra40509e
199. Yin Z., Zeng H., Wu J., Zheng S., Zhang G. // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6. N 10. P. 6546. doi 10.1021/acs-catal.6b02218
200. Linciano P., Pizzetti M., Porcheddu A., Taddei M. // *Synlett.* 2013. Vol. 24. N 17. P. 2249. doi 10.1055/s-0033-1339667
201. Arachchige P.T.K., Lee H., Yi C.S. // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 9. P. 4932. doi 10.1021/acs.joc.8b00649
202. Lubinu M.C., De Luca L., Giacomelli G., Porcheddu A. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. N 1. P. 82. doi 10.1002/chem.201002704
203. Sajiki H., Ikawa T., Hirota K. // *Org. Lett.* 2004. Vol. 6. N 26. P. 4977. doi 10.1021/ol047871o
204. Jiao J., Zhang X.-R., Chang N.-H., Wang J., Wei J.-F., Shi X.-Y., Chen Z.-G. // *J. Org. Chem.* 2011. Vol. 76. N 4. P. 1180. doi 10.1021/jo102169t

## Catalytic N-Alkylation of Anilines

A. R. Bayguzina\* and R. I. Khusnutdinov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

\*e-mail: Bayguzina2014@gmail.com

Received December 9, 2020; revised February 9, 2021; accepted February 15, 2021

The review summarizes data on modern approaches to N-alkylation of anilines using metal complex and heterogeneous catalysts based on palladium, platinum, rhodium, nickel, iron, copper, gold supported on supports, as well as zeolites, titanium oxides, iron, copper, and aluminum. The reactions of N-alkylation of anilines with alkyl halides, alcohols, dimethyl carbonate, aldehydes, as well as with CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and alkylation with alternative reagents are considered.

**Keywords:** aniline, N-methylaniline, N-alkylation, homogeneous and heterogeneous catalysts