

А. А. Андерсон, С. П. Симонян, М. В. Шиманская

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЗИРИДИНА
ИЗ 1,2-ДИАМИНОЭТАНА

Изучено контактное превращение 1,2-диаминоэтана на катализаторах, содержащих триоксид вольфрама, при температурах 240...580 °С в импульсном хроматографическом режиме. В этих условиях основным направлением реакции является мономолекулярная деаминоциклизация с образованием азиридина (выход 31...35%). В реакционной смеси присутствуют продукты би- и тримолекулярной деаминоциклизации — пиперазин и триэтилендиамин. Процесс деаминации сопровождается сопряженными реакциями дегидрирования и гидрогенолиза. Введение в состав катализатора ангидридов кислот SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 приводит к повышению его активности, однако лишь незначительно влияет на энергию активации процесса.

Благодаря чрезвычайно высокой и разносторонней химической и биологической активности азиридин находит широкое применение в народном хозяйстве и медицине. Азиридин является ценным реагентом в органическом синтезе, его алкилирующие свойства используются в текстильной и бумажной промышленности, в производстве полимерных продуктов, при стабилизации растворителей и каучуков; высокая теплота образования и способность воспламеняться в присутствии окислителей — в ракетной технике, мутагенная активность — в сельском хозяйстве, цитостатическая активность — в медицине [1, 2]. Поэтому уже с 60-х годов внимание исследователей привлекли вопросы каталитического синтеза азиридина как наиболее перспективного метода при необходимости организации его производства.

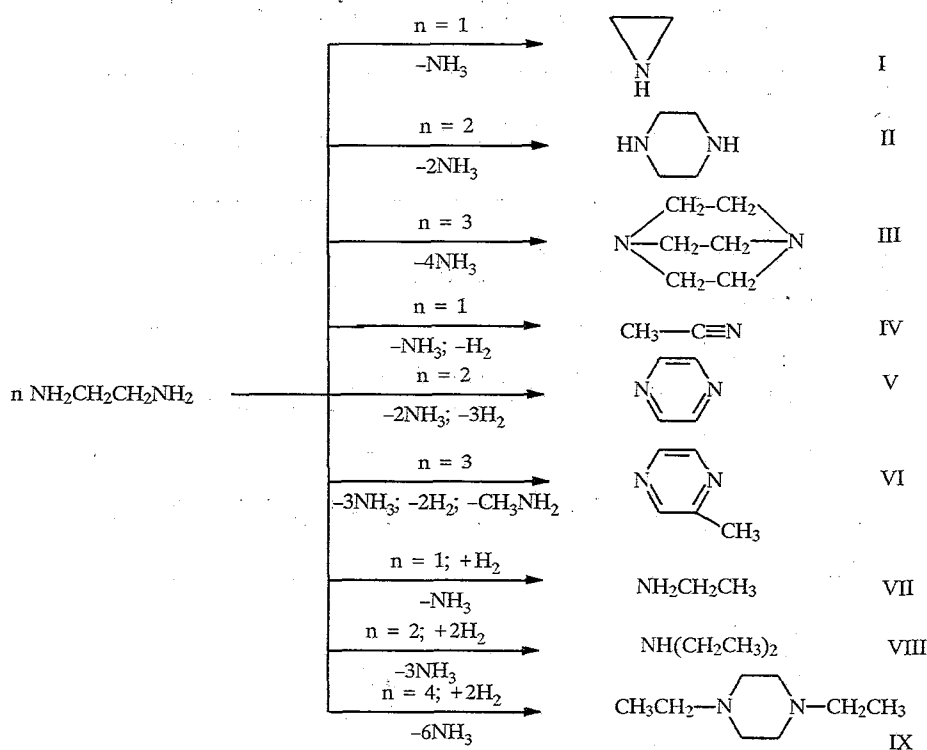
Каталитическим путем азиридин получают аминированием оксида этилена аммиаком. На фосфатах кальция, цинка, меди, кобальта при 550...700 °С азиридин образуется с выходами 10...13%; введением добавок хлоридов комплексобразующих металлов выход азиридина повышают до 15...20% [3—6]. Осуществление реакции над фосфатом лантана при 410 °С при разбавлении реакционной смеси азотом и парами воды обеспечило выход азиридина до 21% [7].

Более подробно исследован синтез азиридина парофазной циклодегидратацией аминоэтанола [8—28]. Синтез осуществлен с использованием катализаторов, относимых в основном к четырем группам. Это, во-первых, катализаторы на базе триоксида вольфрама [8, 10]. На лучших катализаторах — $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ на алюмосиликате [8] и $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ на SiC [10] — азиридин получен с 45 и 59% селективностью при конверсии сырья 45 и 64% соответственно. Более высокую селективность образования азиридина — до 80% — обеспечивают катализаторы, активными компонентами которых являются оксиды ниобия и тантала на носителях (SiC , Al_2O_3). Как правило, катализаторы содержат также оксиды железа и хрома, а в качестве промоторов — оксиды щелочноземельных металлов [9, 11, 12]. На силикатах щелочных и щелочноземельных металлов селективность образования азиридина составляет 72% [24, 26, 28]; промотирование В, Al, Ti, Zr, Zn, Ce, Sn повышает селективность процесса до 80% (выход азиридина 21% при 26% конверсии сырья) [13]. Наиболее селективно реакция протекает на фосфатах щелочных и щелочноземельных металлов, промотированных элементами III, IV и V групп [14—23, 25, 28]. Выходы азиридина при 400...430 °С и разбавлении паров этаноламина

азотом в отношении от 90 : 1 до 95 : 5 достигают 54...64% (селективность при конверсии сырья 72...80% составляет 75...80%) [19, 20].

Целью настоящего исследования является выяснение возможности применения для синтеза азиридина реакции деаминирования в отличие от исследованных ранее процессов дегидратации и аминирования. Правда, реакция деаминирования в парогазовой фазе над оксидными катализаторами протекает при более жестких температурных условиях, чем дегидратация (поэтому при превращении аминоспиртов в основном образуются продукты, формирующиеся посредством расщепления связи C—O, в то время как связь C—N сохраняется) [29]. Рабочие температуры могут быть понижены модифицированием катализатора. В качестве катализаторов испытаны триоксид вольфрама, показавший максимальную селективность при превращении аминоэтанола в азиридин, и его смеси с ангидридами поливалентных кислот. Одна серия опытов проведена на катализаторе — представителе группы оксидов переходных металлов — триоксиде хрома.

В качестве исходного вещества выбран 1,2-диаминоэтан, являющийся альтернативным, сравнительно доступным и сопоставимым по цене видом сырья, особенно при условии получения его из дихлорэтана и аммиака. Применение 1,2-диаминоэтана является обоснованным с точки зрения стабильности азиридина и исходных веществ в выбранных нами условиях опыта. Из рис.1 следует, что превращение 1,2-диаминоэтана осуществляется при температурах, при которых азиридин сравнительно стабилен, в то время как кривые превращения аминоэтанола и самого азиридина на триоксиде вольфрама практически совпадают. Высокие выходы азиридина из аминоэтанола на вольфрамсодержащих катализаторах, полученные авторами [8, 10], могут быть объяснены адсорбционным вытеснением азиридина с поверхности катализатора молекулами аминоспирта. В целях предотвращения побочных параллельных и последовательных процессов реакция осуществлена в условиях, благоприятствующих изоляции молекул реагента и продуктов реакции как на контактной поверхности, так и в газовом объеме реактора, — нанесением активного компонента в количестве 1% на



Результаты превращения 1,2-диаминоэтана над оксидными катализаторами

Катализатор (на хромосорбе W)	T, °C	Состав катализата, %										
		аммиак, неконденс. газы	этиламин	диэтиламин	азиридин	ацетонитрил	пиразин	метилпира- зин	пиперазин	1,4-диэтилпи- перазин	триэтилен- диамин	1,2-диамино- этан
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
WO ₃ (1%)	300	2,2	—	—	—	—	0,6	—	2,2	—	—	94,9
	340	5,4	—	—	—	—	2,2	—	2,4	—	—	90,0
	380	11,0	5,2	—	2,3	—	7,4	0,6	2,6	—	0,8	70,1
	420	18,2	8,6	0,8	4,6	—	12,0	1,8	3,2	—	3,0	47,5
	460	25,5	13,0	2,2	9,2	—	15,5	2,4	1,4	1,0	4,8	24,8
	500	30,3	16,0	3,0	18,6	1,0	17,0	3,3	—	1,8	2,9	6,0
	540	33,7	20,4	2,9	22,7	2,9	10,2	3,7	—	2,0	1,1	—
	580	35,7	22,1	2,8	24,8	5,7	7,0	1,5	—	0,3	—	—
WO ₃ (0,98%) + + P ₂ O ₅ (0,02%)	300	1,0	—	—	—	—	1,8	—	0,8	—	—	96,4
	340	6,2	4,0	—	—	—	5,2	—	1,7	—	—	82,9
	380	18,3	12,6	0,5	2,7	—	8,7	0,2	3,0	1,4	2,4	50,0
	420	28,5	17,4	1,0	10,7	—	9,5	1,6	3,8	2,0	3,2	22,2
	440	35,8	19,1	1,9	16,9	1,3	8,6	1,6	1,0	3,8	4,0	6,0
	460	37,4	20,3	3,0	22,5	2,2	6,2	1,2	—	4,2	3,0	—
	480	38,0	20,0	3,0	26,6	3,0	4,3	1,0	—	1,4	2,7	—
	500	39,5	16,8	3,5	31,2	3,7	2,8	0,5	—	—	2,0	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
WO ₃ (0,98%) + + SiO ₂ (0,02%)	240	1,2	—	—	—	—	1,6	—	0,2	0,4	0,6	96,0
	280	3,5	1,0	—	—	—	4,3	0,6	2,0	0,5	1,1	87,0
	320	15,5	5,4	—	1,0	—	8,7	3,7	2,3	1,8	2,3	58,8
	360	19,5	8,3	0,3	3,7	—	12,6	4,9	3,0	2,5	2,9	42,3
	400	22,5	15,0	1,8	8,2	—	13,8	4,3	3,0	2,6	3,7	25,0
	420	24,9	17,2	2,5	12,6	—	13,0	4,2	2,8	2,0	4,2	16,6
	440	28,0	21,0	5,0	19,4	3,7	12,3	2,8	1,5	2,0	3,9	—
	480	31,3	22,2	5,5	27,5	4,8	6,9	0,5	—	—	1,0	—
WO ₃ (0,96%) + + B ₂ O ₃ (0,01%) + CoO (0,03%)	300	1,3	—	—	—	—	1,7	—	—	—	—	97,0
	340	2,3	—	—	—	—	4,2	—	2,5	—	—	91,0
	380	8,0	3,5	—	5,4	—	7,0	—	4,5	1,0	2,0	68,6
	420	17,0	10,2	0,3	11,2	—	9,1	1,0	6,0	2,3	4,5	38,4
	440	20,0	13,0	1,2	17,8	1,2	10,0	1,0	7,4	2,7	4,9	20,8
	460	23,0	16,0	2,0	21,4	2,0	11,2	2,3	5,0	2,0	5,2	9,9
	480	25,0	17,5	2,8	34,4	3,6	10,0	0,3	—	—	6,8	—
Cr ₂ O ₃ (1%)	300	0,9	—	—	—	—	2,1	—	—	—	—	97,0
	340	5,0	1,3	—	—	—	4,4	—	—	—	—	89,3
	380	12,0	4,9	—	—	2,0	6,8	—	—	—	2,5	71,8
	420	25,0	9,0	1,0	5,0	5,0	9,0	—	—	2,4	5,0	38,6
	440	28,0	11,2	3,0	7,4	6,8	10,2	—	—	3,3	3,4	26,7
	460	32,6	14,8	5,1	10,3	8,0	11,4	—	—	3,4	3,2	11,2
	480	35,2	16,0	7,0	12,4	10,0	12,9	—	—	3,5	3,0	—

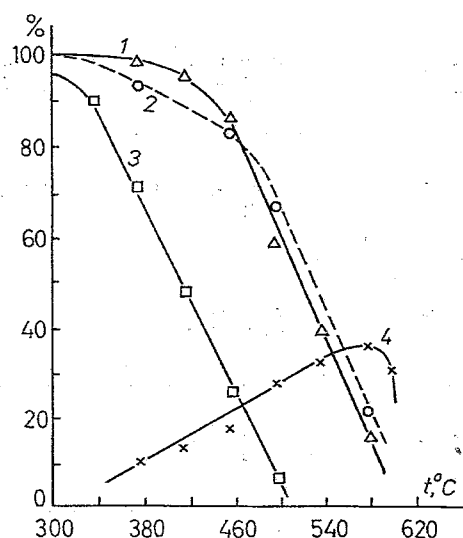


Рис. 1. Зависимость конверсии азиридина и исходных веществ его синтеза от температуры проведения реакции. Кривые превращения азиридина (1), аминоэтанола (2), 1,2-диаминоэтана (3) и кривая селективности образования азиридина (4)

инертный диатомитовый носитель хромосорб W и проведением реакции в импульсном хроматографическом режиме — при сильном разбавлении импульса исходного реагента потоком инертного газа-носителя гелия [30, 31].

Результаты, полученные при парофазном превращении 1,2-диаминоэтана над вольфрамсодержащими катализаторами, приведены в табл.1. Как следует из состава продуктов реакции, превращение 1,2-диаминоэтана протекает по трем направлениям: деаминоциклизация (образование азиридина, пиперазина, триэтилендиамина, I—III), дегидродеаминирование (ацетонитрил, пиразин, метилпиразин, IV—VI) и гидрогенолитическое деаминирование (этиламин, диэтиламин, 1,4-диэтилпиперазин VII—IX). Это согласуется с полученными ранее результатами изучения рассматриваемого процесса [30, 32].

Осуществление реакции в импульсном хроматографическом режиме в отличие от ведения процесса в проточном каталитическом реакторе интегрального типа [32] позволило сократить число образующихся продуктов вдвое благодаря подавлению побочных процессов. По сравнению с результатами превращения 1,2-диаминоэтана в импульсном режиме над другими оксидными катализаторами [30] процесс в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов имеет ряд особенностей. В первую очередь следует отметить усиление мономолекулярных реакций на WO_3 и его смесях с ангидридами поливалентных кислот. Суммарный выход продуктов этих реакций достигает 70...85% (при температурах, при которых конверсия исходного вещества является полной), в то время как на оксиде молибдена и его смесях с ангидридами кислот, а также над оксидами переходных металлов (Cu, Co, Ni) деаминоциклизация протекала лишь межмолекулярно. С другой стороны, на вольфрамсодержащих катализаторах при низких температурах деаминоциклизация 1,2-диаминоэтана протекает тоже межмолекулярно и сопровождается дегидрированием — в основном наблюдается образование пиперазина и пиразина, а при несколько более высоких температурах — и триэтилендиамина. С повышением температуры кривые накопления этих продуктов проходят через максимум. При 580 °C суммарный выход продуктов мономолекулярных реакций в 4,5 раза превышает выход продуктов би- и тримолекулярных реакций. Наибольшее

увеличение удельного веса мономолекулярных процессов обеспечивает присутствие в катализаторе оксидов фосфора или кремния — выход продуктов этих реакций при 480 °С в 4 раза, а на $WO_3 + P_2O_5$ при 500 °С даже в 5,9 раза выше выхода продуктов би- и тримолекулярных реакций.

Важной особенностью исследуемого процесса является то, что циклическим продуктом превращения 1,2-диаминоэтана, образующимся в наибольших количествах, оказывается азиридин. Над WO_3 его синтез начинается при 380 °С, содержание в катализате увеличивается до 24,8% с повышением температуры до 580 °С, после чего наблюдается быстрое превращение в ацетонитрил и этиламин. В соответствии с этим кривая селективности образования азиридина из 1,2-диаминоэтана имеет максимум при 580 °С, соответствующий 34,6% (рис. 1). Наряду с деаминоциклизацией 1,2-диаминоэтана в азиридин протекает его дегидрирование и гидрогенолиз с образованием ацетонитрила и этиламина соответственно. Этиламин образуется в количествах, сопоставимых с выходами азиридина (см. табл. 1). В неконденсируемых газообразных продуктах реакции обнаружен продукт полного деаминирования диаминоэтана — этилен. Поскольку водород в выделяющихся газах не обнаружен, можно предположить наличие равновесия между его количеством, выделяющимся в процессах дегидрирования, и расходуемым при гидрогенолизе [30, 32]. Увеличение выходов продуктов гидрогенолитического деаминирования (этиламина и диэтиламина) при температурах выше 540 °С, когда количества основных продуктов дегидродеаминоциклизации — пиразина и метилпиразина — оказываются пониженными, по-видимому, следует отнести за счет водорода, выделяющегося при формировании ацетонитрила.

На катализаторах, полученных термическим разложением гетерополи-кислот вольфрама на хромосорбе W, картина превращения 1,2-диаминоэтана, свойственная WO_3 , в общем сохраняется. Добавка оксидов фосфора, кремния и бора к WO_3 вызывает передвижение максимума образования азиридина в сторону низких температур (480...500 °С). В отношении протекания побочных реакций дегидрирования и гидрогенолиза наибольшее сходство с WO_3 проявляет катализатор $WO_3 + SiO_2$, в то время как в

Т а б л и ц а 2

Величины кажущихся констант скорости превращения 1,2-диаминоэтана ($kK \cdot 10^2$, ммоль/г·с·атм) и кажущихся энергий активаций ($E_{каж}$, кДж/моль) на вольфрамсодержащих катализаторах (носитель — хромосорб W)

T, °C	WO_3 (1%)	WO_3 (0,98%) + + SiO_2 (0,02%)	WO_3 (0,96%) + + B_2O_3 (0,01%) + + CoO (0,03%)	Cr_2O_3 (1%)
240		0,79		
260		1,17		
280		2,59		
300	0,39	4,29	0,92	0,51
320	0,79	9,49	1,44	0,82
340	2,08	10,75	2,70	1,32
360	3,09	14,00	6,80	3,78
380	5,14	22,30	13,02	5,94
400	7,78	27,48	21,21	11,84
420	14,06		33,86	24,45
440	30,52		55,10	35,90
460	47,04		73,04	51,19
480	79,94			
$E_{каж}$	96,07	50,94	99,42	103,81

присутствии $\text{WO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ эти реакции менее значимы. Примерно в два раза меньше по отношению к основному продукту деаминоциклизации — азиридину — образуется продукт гидрогенолитического деаминирования — этиламин; на катализаторе $\text{WO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ наблюдаются пониженные выходы продуктов дегидродеаминоциклизации — пиразина и метилпиразина. Вследствие подавления побочных реакций на смесях оксидов выход азиридина оказывается повышенным и достигает 31,2 и 34,4% (43,5 и 48% от теоретически возможного) на $\text{WO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ соответственно. Таким образом, наибольшую селективность по отношению к формированию азиридина проявляет катализатор, полученный термическим разложением кобальтовой соли боровольфрамовой кислоты на хромосорбе W. Основными побочными продуктами реакции при температуре, оптимальной для получения азиридина, являются этиламин (17,5%), пиразин (10%) и триэтилендиамин (6,8%).

Превращение 1,2-диаминоэтана над катализатором 1% Cr_2O_3 на хромосорбе W характеризуется усилением процессов дегидрирования и гидрогенолиза — суммарный выход продуктов этих реакций в 3...3,5 раза превышает количества образующихся продуктов деаминирования. Одновременное понижение удельного веса мономолекулярных реакций приводит к резкому уменьшению выхода азиридина (12,4% при 480 °C). Побочные продукты (этиламин, ацетонитрил и пиразин) образуются в сопоставимых количествах (см. табл. 1). В продуктах превращения 1,2-диаминоэтана над оксидом хрома не обнаружены пиперазин и метилпиразин.

Оценены некоторые кинетические характеристики процесса. Сильное преобладание мономолекулярных реакций над другими при превращении 1,2-диаминоэтана на изученных оксидных катализаторах делает правомерным применение для оценки активности катализаторов уравнения

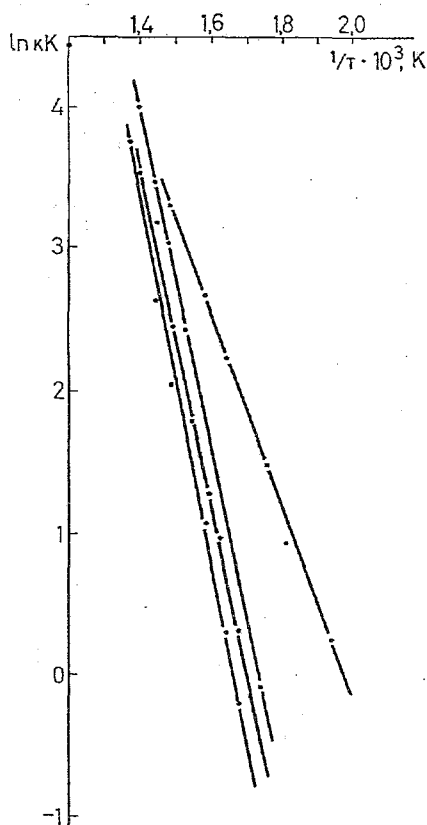


Рис. 2 Зависимость кажущейся константы скорости общего превращения 1,2-диаминоэтана от температуры

Хэбгуда—Бассета, специально выведенного для реакций в импульсном режиме [33]. Кинетические параметры — величины кажущихся констант скорости реакции (k_K) и кажущихся энергий активации $E_{каж}$ приведены в табл. 2. Как следует из данных таблицы, применение смешанных оксидных катализаторов существенно повышает скорость общего превращения 1,2-диаминоэтана по сравнению с индивидуальными оксидами. При этом наибольшую активность проявляет катализатор $WO_3 + SiO_2$ на хромосорбе W. Аррениусовские графики представляют собой прямые для всего исследованного интервала температур (рис. 2). Величины энергий активации для всех исследованных катализаторов находятся примерно на одном уровне, за исключением катализатора $WO_3 + SiO_2$, на котором энергетический барьер реакции оказался в два раза ниже.

Таким образом, впервые показано, что синтез азиридина может быть осуществлен парофазным деаминированием 1,2-диаминоэтана. На катализаторах, содержащих триоксид вольфрама с добавками ангидридов поливалентных кислот, селективность процесса достигает 35...44%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы. В качестве катализаторов применены WO_3 , Cr_2O_3 и смеси $WO_3 + P_2O_5$, $WO_3 + SiO_2$, $WO_3 + B_2O_3 + CoO$ (1% на хромосорбе W). Катализаторы готовились пропиткой хромосорба W (45...60 меш) водными растворами рассчитанных количеств солей (нитрат хрома, вольфрамат и фосфоровольфрамат аммония, борвольфрамат кобальта) или кислот (кремневольфрамовая) с последующей сушкой и прокаливанием в реакторе в токе гелия 3 ч при 400 °С.

Аппаратура и методика проведения эксперимента. Реакцию изучали при 240...580 °С импульсным микрокаталитическим методом на аналитическом реакционном газовом хроматографе АГК-6 [31]. В реактор (трубка из нержавеющей стали диаметром 4 мм) помещали 0,4 г катализатора и после активации в потоке гелия (3 ч при 400 °) и доведения температуры в реакторе до начальной микрощприцем дозировали в реактор исходное вещество (объем пробы $1,42 \cdot 10^{-3}$ г). Опыты проводились в потоке гелия (100 мл/мин) при неизменной активности катализаторов, которая достигалась после четвертого импульса.

Анализ продуктов реакции проводился методом ГЖХ. Продукты реакции в потоке газа-носителя гелия переводились в хроматографическую колонку (3 м × 0,4 см) с апиезоном М и полиэтиленгликолем 2000 (5 : 1) 25% и КОН 0,5% на целите 545 (44...60 меш). Анализ осуществлялся в режиме программирования температуры от 70 до 220 °С (скорость подъема 6 град/мин) с детектированием разделенных веществ параллельно на катарометре и пламенно-ионизационном детекторе. Качественный анализ проводился безэталоным методом с использованием системы индексов удерживания Ковача, количественный — методом внешнего стандарта (1-гептанол) [31].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Химия этиленimina. — М.: Наука, 1966. — 256 с.
2. Polievka M., Pavlovic M. // Petrochemia. — 1970. — Vol. 10, N 6. — P. 207.
3. А. С. 230166 СССР /Силе М. К., Авотс А. А., Шиманская М. В., Иоффе И. И., Ид-лис Г. С. // Б. И. — 1968. — № 34. — С. 31.
4. Силе М. К., Авотс А. А., Шиманская М. В., Иоффе И. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1971. — № 4. — С. 501.
5. Силе М. К., Авотс А. А., Шиманская М. В., Иоффе И. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1972. — № 1. — С. 54.
6. Силе М. К., Авотс А. А., Шиманская М. В., Иоффе И. И., Уласте В. К. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1972. — № 2. — С. 218.
7. Pat. 63303964 Jap. /Ito Yu., Takahashi Yo., Uejima R. // С. А. — 1989. — Vol. 11. — 7209.
8. Pat. 7510593 Jap. /Agawa T., Ohki Yo., Hotta K. // С. А. — 1975. — Vol. 83. — 163983.
9. Pat. 4289656 USA /Hayes W. W., Childress D. L. // С. А. — 1982. — Vol. 96. — 19944.
10. Pat. 4301036 USA /Childress D. L., Hayes W. W. // С. А. — 1982. — Vol. 96. — 52166.
11. Pat. 4337175 USA /Ramirez E. G. // С. А. — 1982. — Vol. 97. — 72237h.
12. Pat. 4477591 USA /Ramirez E. G. // С. А. — 1984. — Vol. 101. — 230343.
13. Pat. 227461 Eur. /Hino Yo., Shimasaki Yu., Ueshima M. // С. А. — 1988. — Vol. 108. — 94390.

14. Pat. 228898 Eur. /Hino Yo., Shimasaki Yu., Ueshima M., Tuneki H., Yano H. // C. A. — 1987. — Vol. 107. — 200904.
15. Pat. 230776 Eur. /Shimasaki Yu., Ueshima M., Tuneki H., Ariyoshi K. // C.A. — 1987. — Vol. 107. — 178633.
16. Pat. 6323744 Jap. /Shimazaki Yi., Uejima R. // C. A. — 1988. — Vol. 109. — 39742.
17. Pat. 8807038 PCT Int. Appl. WO /Morimoto Yu., Shimasaki Yu., Tsuneki H., Yamamoto K., Kamei T., Ueshima M. // C. A. — 1989. — Vol. 110. — 137486.
18. Pat. 0196167 Jap. /Tsuneki H., Kamei T., Morimoto Yu., Uejima R. // C. A. — 1989. — Vol. 111. — 153599.
19. Pat. 4833248 USA /Shimasaki Yu., Tuneki H., Hino Yo., Yano H., Ueshima M. // РЖХим. — 1990. — 12H253II.
20. Pat. 4841061 USA /Shimasaki Yu., Ueshima M., Tuneki H., Ariyoshi K. // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 35665.
21. Pat. 01157952 Jap. /Tsuneki H., Yano H., Uejima R. // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 55575.
22. Pat. 8906229 PCT Int. Appl. WO /Olson K. D., Kaiser S. W. // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 9011.
23. Pat. 8905797 PCT Int. Appl. WO /Olson K. D., Kaiser S. W. // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 9005.
24. Ueshima M., Shimasaki Yu., Hino Yo., Tsuneki H. // Acid-Base Catalysis. Proc. Int. Symp., 1988 / Ed. K. Tanabe. — Tokyo: Kodansha, 1989. — P. 41.
25. Ueshima M., Shimasaki Yu. // Kagaku to Kogyo. — 1990. — Vol. 43, N 3. — P. 349.
26. Pat. 370795 Eur. /Shimasaki Yu., Tsuneki H., Hino Yo., Ueshima M. // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 152233.
27. Pat. 0275349 Jap. /Ariyoshi K., Hino Yo., Tsuneki H., Uejima R. // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 78145.
28. Pat. 4966980 USA /Kamei T., Shimasaki Yu., Tsuneki H., Yamamoto K., Morimoto Yu., Ueshima M. // РЖХим. — 1992. — 10H138II.
29. Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В. // Гетерогенный катализ в реакциях получения и превращения гетероциклических соединений. — Рига: Зинатне, 1971. — С. 175.
30. Юрель С. П., Андерсон А. А., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим. — 1974. — № 6. — С. 729.
31. Ошис Я. Ф., Андерсон А. А., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1984. — № 6. — С. 675.
32. Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1968. — № 6. — С. 683.
33. Ющенко В. В., Антипина Т. В. // ЖФХ. — 1969. — Т. 43. — С. 540.