

УДК 547.281.1+547.551.1

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ АНИЛИНА В РЕАКЦИИ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока, Д.Н. Пескова

Томский политехнический университет

E-mail: walery\_w\_b@mail.ru

Изучена кинетика реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в слабокислых растворах, и проведена количественная оценка реакционной способности нуклеофильных центров анилина. Показано, что нуклеофильная реакционная способность аминогруппы определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации. Установлено, что в нейтральных средах взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота с образованием *N*-метилольных производных анилина. *S*-метилольные производные могут образовываться как непосредственно в реакции анилина с формальдегидом, так и перегруппировкой из *N*-метилольных производных.

### Ключевые слова:

Анилин, формальдегид, конденсация, ароматические соединения, амины, амиды, механизм, уравнения корреляции.

Анилин довольно легко реагирует с ароматическими альдегидами, образуя основания Шиффа. Сложнее протекают реакции с алифатическими альдегидами. Строение и состав продуктов конденсации анилина с формальдегидом зависят, прежде всего, от соотношения реагентов и рН среды [1].

Различные аспекты реакции анилина с формальдегидом изучены многими исследователями, но данные по механизму образования 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-ДАДФМ) противоречивы. Основываясь на литературных данных, можно представить возможные пути взаимодействия анилина с формальдегидом, схема 1.

Первичным продуктом взаимодействия анилина с формальдегидом в нейтральных и слабокислых растворах является аминоспирт (1), который, вследствие своей неустойчивости и в зависимости от условий реакции, превращается либо в метиленаанилин (2), либо в дианилинометан (3) [2, 3]. Аминоспирт и метиленаанилин в чистом виде не выделены. Установлено, что на скорость конденсации формальдегида с анилином

влияет концентрация воды в реакционной смеси, а также молярное соотношение анилина и формальдегида.

Реакционноспособный метиленаанилин (2) быстро полимеризуется с образованием тримера – ангидроформальдегиданилина (4) и линейного полимера (5) [2, 4]; при взаимодействии с водой и аминами превращается соответственно в дианилинометан (3), 4-анилинометиланилин (6) или 2-анилинометиланилин (7) [5]. В свою очередь дианилинометан в кислой среде претерпевает ряд перегруппировок с образованием смеси изомеров аминобензолов (6, 7). Перегруппировки последних приводят к образованию смеси изомеров ДАДФМ (8–10). Чем выше кислотность среды, тем быстрее протекает эта перегруппировка [4].

При взаимодействии анилина с формальдегидом в нейтральной среде при равном молярном соотношении образуется ангидроформальдегиданилин (4); при увеличении молярного соотношения анилина по сравнению с формальдегидом образуется дианилинометан (3) [6].

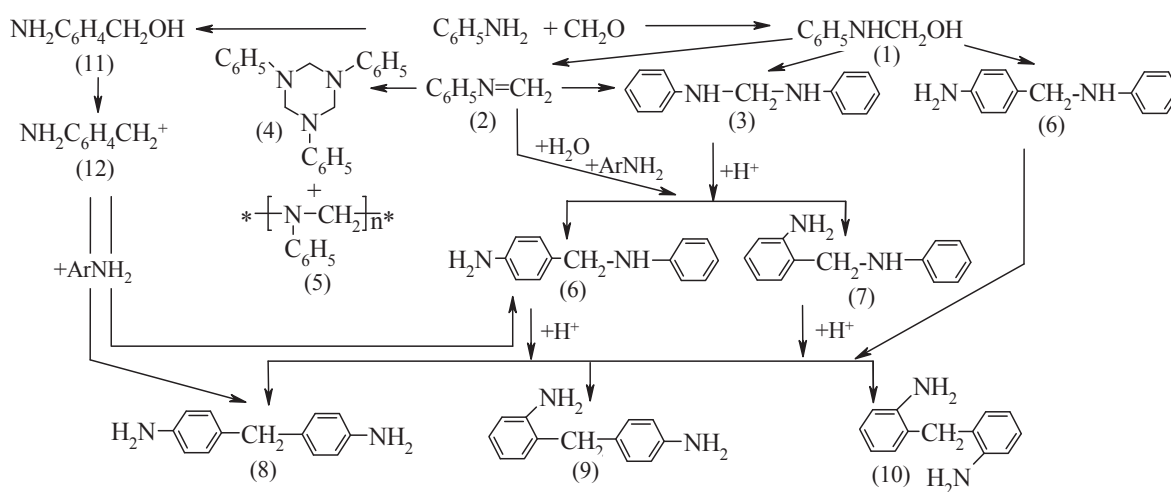


Схема 1

Взаимодействие анилина с формальдегидом в кислой среде протекает с образованием первичных аминов разной степени конденсации. Из диаминов образуются 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-ДАДФМ; кроме того, получаются триамины, тетраамины и другие продукты.

В работе [7] в кислой среде предполагается образование *n*-аминобензилового спирта (11), который при нагревании переходит в смолу линейного строения [7]. Авторы предположили образование катиона (12), который при взаимодействии с анилином приводит к образованию двуядерных продуктов. Вследствие большей электрофильности атома азота не исключается возможность образования аминоспирта, несмотря на отсутствие предполагаемого в таком случае образования дианилинометана (3).

В работе [3] проведено сравнительное изучение реакций анилина с формальдегидом в кислых и нейтральных средах. Показано, что при избытке анилина по отношению к формальдегиду протекающие реакции зависят только от кислотности среды, при этом продукты, полученные в присутствии кислых катализаторов, более стабильны, чем продукты, полученные в отсутствие кислых катализаторов. При рассмотрении структуры полученных продуктов отмечено, что в кислой среде взаимодействие протекает по *n*-положению бензольного кольца анилина, в то время как в нейтральной среде молекула формальдегида взаимодействует с атомом азота молекулы анилина.

Исследование бензидиновой внутримолекулярной перегруппировки дианилинометана (3) показало, что даже при незначительной кислотности среды протекает перегруппировка исходного продукта в смесь изомеров аминобензиланилинов (6, 7). С увеличением же концентрации протонов увеличивается выход изомеров ДАДФМ (8–10). При этом в присутствии малых количеств кислоты наблюдается высокое содержание 2,4'- и 2,2'-изомеров (9, 10). В случае больших количеств кислоты достигается высокий выход 4,4'-ДАДФМ (8) [8].

Таким образом, на первой стадии протекает образование дианилинометанов, которые стабильны только в нейтральных или щелочных средах и представляют собой продукты содержащие N-CH<sub>2</sub>-N группы. На последующих стадиях в кислой среде происходит перегруппировка дианилинометанов: вначале образуется продукт, содержащий группировку N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (первая стадия), а затем продукт с группами C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (вторая стадия).

Ранее полумпирическим методом MNDO оценена относительная устойчивость и реакционная способность возможных промежуточных продуктов взаимодействия анилина и формальдегида в условиях кислотного катализа [9]. Согласно результатам расчетов, протонированный аминоспирт, *o*-, *m*- и *n*- $\sigma$ -комплексы образуются через диполь-ионный комплекс. В дальнейших превращениях интермедиатов, которые определяют состав продуктов реакции, заметную роль будет

играть возможность отщепления протона от  $\sigma$ -комплексов с образованием хинонимина, а также высокая лабильность гидроксиметильной группы в протонированном аминоспирте.

Целью данной работы являлась оценка реакционной способности различных нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом.

### Экспериментальная часть и результаты

Для выполнения поставленной цели была изучена реакция взаимодействия анилина с формальдегидом в нейтральных и слабокислых растворах при различных соотношениях реагентов.

Хлорная кислота использовалась марки «хч». Анилин очищали двойной перегонкой под вакуумом (~2 кПа) непосредственно перед использованием. Формальдегид использовали в виде 37 % водного раствора (формалин марки ФМ ГОСТ 1625-89).

Реакции проводили при соответствующей температуре в условиях избытка анилина. Постоянство pH среды поддерживали путем подкисления исходного раствора анилина хлорной кислотой. Контроль pH реакционных растворов осуществляли при помощи pH-метра И-160. За ходом реакции следили по количеству непрореагировавшего формальдегида. Концентрацию формальдегида определяли сульфитным методом.

На основании полученных данных построены кривые изменения концентрации формальдегида в реакционном растворе от времени. Рассчитаны скорости реакции в начальный момент времени, и определены значения констант скорости реакций. Полученные в ходе исследования данные сведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Константы скорости реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в водном растворе при 25 °C и pH=5,8

Мольное соотношение анилин/формальдегид	<i>k</i> , л/(моль·с)	lg <i>k</i>
2/1	1,079	0,0332
2,5/1	1,080	0,0334
3/1	1,075	0,0314
3,5/1	1,079	0,0330
4/1	1,081	0,0338
4,5/1	1,070	0,0294
5/1	1,080	0,0334

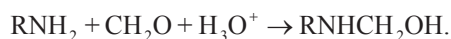
Изучение реакции при разном соотношении исходных реагентов показало, что константа скорости второго порядка данной реакции, в пределах ошибки определения, не зависит от избытка анилина. Скорость реакции взаимодействия анилина с формальдегидом подчиняется уравнению:  $r = kC_a C_{\phi}$ .

### Обсуждение результатов

Для установления факторов, определяющих реакционную способность нуклеофильных центров анилина, были сопоставлены литературные кинетические данные реакций формальдегида с аминами и ароматическими углеводородами.

Реакции формальдегида с аминами и амидами, протекающие по атому азота

В работах [10, 11] были исследованы реакции формальдегида с рядом ароматических аминов и амидов, протекающие по следующему уравнению:



В табл. 2 представлены константы скорости для данных реакций.

Для оценки реакционной способности аминов в этой реакционной серии были проведены корреляции констант скорости с рядом параметров. В качестве индексов реакционной способности нуклеофильного центра выбраны следующие величины: заряд на атоме азота, заселенность  $p_z$ -орбитали, значение  $(3E_{\text{взМО1}} + E_{\text{НСМО1}})/4$ , вычисленные квантово-химическим методом MNDO и экспериментальное значение  $pK_a$  (табл. 3).

**Таблица 2.** Константы скорости реакций ароматических аминов с формальдегидом в присутствии кислоты при 25 °С

Вещество	$k, \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$	$\lg k$
Бензамид	$13,5 \cdot 10^{-5}$	-3,87
Пропионамид	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-3,74
4-амино-1-метилпиридиниум ион	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-2,15
Метилкарбамид	$2,5 \cdot 10^{-2}$	-1,60
Карбамид	$7,0 \cdot 10^{-2}$	-1,16
3-фтор-4-нитроанилин	14,2	1,16
3,5-динитроанилин	50,1	1,70
4-нитроанилин	70,8	1,85
4-цианоанилин	323,6	2,51

**Таблица 3.** Значения величин, коррелируемых с константами скоростей

Вещество	Коррелируемая величина			
	Заряд на атоме азота	Заселённость $p_z$ -орбитали	$(3E_{\text{взМО1}} + E_{\text{НСМО1}})/4$	$pK_a$ [12]
Бензамид	-0,3794	1,830	-7,39	-9,10
Пропионамид	-0,4164	1,828	-7,59	-8,90
4-амино-1-метилпиридиниум ион	-0,2705	1,686	-11,66	-6,03
Метилкарбамид	-0,4352	1,854	-7,20	-5,10
Карбамид	-0,4256	1,862	-7,39	-4,30
3-фтор-4-нитроанилин	-0,3489	1,804	-7,40	-0,30
3,5-динитроанилин	-0,3622	1,829	-7,78	0,47
4-нитроанилин	-0,3555	1,815	-7,11	1,18
4-цианоанилин	-0,3677	1,833	-6,54	2,00

Корреляции констант скорости проводили отдельно для двух реакционных серий: производных анилина и амидов.

Установлено, что константы скорости ароматических аминов хорошо коррелируют со значениями зарядов на атоме азота аминогруппы ( $R=0,991$ ), в то время как для амидов кислот аналогичная корреляция неудовлетворительная ( $R=0,763$ ).

Обнаружена достаточно хорошая зависимость  $\lg k$  от заселенности  $p_z$ -орбитали атома азота для каждой серии рассматриваемых соединений. Следует отметить, что чувствительность реакции к изменению заселенности  $p_z$ -орбитали для амидов кислот примерно в три раза выше, чем для ароматических аминов.

Проведенная общая корреляция констант скоростей с заселенностью  $p_z$ -орбитали атома азота для всех рассматриваемых соединений оказалась неудовлетворительной ( $R=0,012$ ).

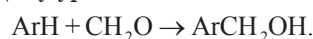
Установлено, что константы скорости ароматических аминов хорошо коррелируют со значениями  $(3E_{\text{взМО1}} + E_{\text{НСМО1}})/4$  ( $R=0,985$ ), в то время как для амидов кислот аналогичная корреляция отсутствует ( $R=0,611$ ).

Отметим, что наилучшая корреляция констант скоростей наблюдается от значений  $pK_a$ , причем как для ароматических аминов и ароматических амидов в отдельности, так и для обеих реакционных серий вместе ( $R=1,000, 0,999$  и  $0,999$  соответственно).

Наличие линейной корреляции констант скорости реакций ароматических аминов и амидов с формальдегидом со значением  $pK_a$  свидетельствует о том, что данная величина является обобщенным показателем, определяющим относительную реакционную способность атома азота аминогруппы органических соединений в реакциях с формальдегидом.

Реакции формальдегида с ароматическими углеводородами, протекающие по ароматическому кольцу

Для анализа были отобраны реакционные серии [12, 13], выполненные в сходных экспериментальных условиях. Взаимодействие ароматических углеводородов с формальдегидом протекает по следующему уравнению:



В табл. 4 представлены константы скоростей для данных реакций.

**Таблица 4.** Константы скорости реакций ароматических углеводородов с формальдегидом при 25 °С в уксусной кислоте

Вещество	$k \cdot 10^5, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$\lg k$
Толуол	0,019	-6,73
Хлорбензол	0,051	-6,29
м-Ксилол	0,143	-5,84
Дурол	0,030	-6,53
Тетралин	0,064	-6,19
Нафталин	0,070	-6,16
$\alpha$ -Метилнафталин	0,269	-5,57
$\beta$ -Метилнафталин	0,082	-6,08
$\alpha$ -Пропилнафталин	0,314	-5,50
$\alpha$ -Гексилнафталин	0,390	-5,41
1,4-Дигексилнафталин	0,194	-5,71
Антрацен	0,200	-5,70

Корреляции проводили для двух реакционных серий: производных бензола и производных нафталина и антрацена, по параметрам, представленным в табл. 5.

Рассматривая корреляции логарифма констант скоростей со значениями зарядов на реакционных атомах углерода ароматического кольца соответствующих соединений, отметим, что в случае производных нафталина и антрацена наблюдается хорошая корреляция ( $R=0,999$ ).

В случае производных бензола корреляция отсутствует ( $R=0,331$ ). Корреляция констант скоростей с заселенностью  $p_z$ -орбитали атома углерода ароматического кольца соответствующих соединений приводит к неудовлетворительным результатам, как для первой, так и для второй реакционной серии ( $R=0,793$  и  $0,798$ , соответственно).

**Таблица 5.** Значения величин, коррелируемых с константами скоростей

Вещество	Коррелируемая величина		
	Заряд на атоме углерода Аг кольца	Заселённость $p_z$ -орбитали	$(3E_{\text{взМО}} + E_{\text{НСМО}})/4$
Толуол	-0,0642 (С <sup>+</sup> )	1,004	-6,90
Хлорбензол	-0,0505 (С <sup>+</sup> )	0,987	-7,25
м-Ксилол	-0,0358 (С <sup>+</sup> )	0,987	-6,87
Дурол	-	-	-6,82
Тетралин	-0,0462 (С <sup>+</sup> )	0,997	-6,86
Нафталин	-0,0414 (С <sup>+</sup> )	0,996	-6,51
$\alpha$ -Метилнафталин	-0,0363 (С <sup>+</sup> )	0,990	-6,49
$\beta$ -Метилнафталин	-0,0206 (С <sup>+</sup> )	1,001	-6,51
$\alpha$ -Пропилнафталин	-0,0383 (С <sup>+</sup> )	0,990	-6,47
$\alpha$ -Гексилнафталин	-0,0382 (С <sup>+</sup> )	0,990	-6,47
1,4-Дигексилнафталин	-0,0479 (С <sup>+</sup> )	0,999	-6,36
Антрацен	-0,0204 (С <sup>+</sup> )	0,998	-6,25

*в скобках указан номер реакционного атома соответствующего соединения.*

Установлено, что корреляция констант скоростей со значением  $(3E_{\text{взМО}} + E_{\text{НСМО}})/4$  отсутствует ( $R=0,320$  и  $0,046$ , соответственно), поэтому данный параметр не может быть использован для оценки реакционной способности ароматических соединений в реакциях с формальдегидом.

Поскольку ни одна из вышеприведенных корреляций не выделяет фактор, определяющий реакционную способность атома углерода ароматического кольца в реакциях с формальдегидом, далее была проведена корреляция констант скоростей одновременно от нескольких величин: наибольшего отрицательного заряда на атоме углерода ароматического кольца ( $q$ ); суммы значений  $(1-p_z)$ , т. е. избыточной заселенности всех  $p_z$ -орбиталей ароматического кольца, входящих в единую  $\pi$ -систему; потенциала ионизации (ПИ).

В результате проведенной корреляции и статистического анализа обнаружена зависимость  $\lg k = -8,9q + 0,53\text{ПИ}$ , которая удовлетворительно

описывает реакционную способность ароматических соединений в реакциях с формальдегидом, как для первой, так и второй реакционной серии ( $R=0,946$ ).

Таким образом, нуклеофильная реакционная способность аминогруппы в ароматических аминах определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на соответствующих атомах углерода ароматического кольца, а также потенциалом ионизации.

Известно, что реакция электрофильного ароматического замещения протекает через образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексов. Скорость реакции может лимитироваться стадией образования либо  $\pi$ -комплекса, либо  $\sigma$ -комплекса. Если скорость реакции определяется стадией образования  $\sigma$ -комплекса, то главными факторами, определяющими реакционную способность реагента, являются заряд и заселённость  $p_z$ -орбитали атома углерода ароматического кольца.

Для реакций, контролируемых стадией образования  $\pi$ -комплекса, решающим является способность  $\pi$ -электронной системы ароматического кольца образовывать «длинную» связь с электрофильным реагентом, т. е. подвижность электронного облака. Мерой способности органического вещества отдавать электрон может служить потенциал ионизации.

Результаты корреляционного анализа кинетических данных реакций взаимодействия формальдегида с ароматическими углеводородами свидетельствуют, что скорость процесса определяется как факторами, способствующими образованию  $\sigma$ -комплексов (заряд на атоме углерода), так и факторами, способствующими образованию  $\pi$ -комплексов (ПИ).

Используя полученные корреляционные уравнения, были проанализированы экспериментальные кинетические результаты и литературные данные по кинетике реакции анилина с формальдегидом в нейтральной и слабокислой средах.

Проведенная корреляция констант скоростей с величиной  $pK_a$  показывает, что точки соответствующие данным, полученным в нейтральной среде ( $T=25$  °С,  $\lg k=5,033$ ,  $k$  – константа скорости третьего порядка) хорошо вписываются в полученную корреляционную зависимость. Это свидетельствует о том, что в нейтральной среде взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота аминогруппы.

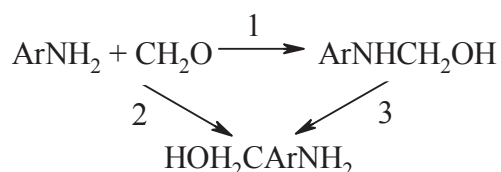
Корреляция констант скоростей с зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации показала, что точки, соответствующие данным, полученным в нейтральных и кислой средах для реакции взаимодействия анилина с формальдегидом (табл. 6), не вписываются в корреляционную зависимость. Это свидетельствует о том, что как в нейтральных, так и в кислых средах взаимодействие анилина с формальдегидом протекает по механизму, отличному от механизма простого взаимодействия ароматических углеводородов с формальдегидом.

**Таблица 6.** Константы скорости реакции взаимодействия анилина с формальдегидом в водном растворе при 70 °С и рН=5,8

Литературный источник	рН	lgk'
Данные работы [7]	1	-0,402
Данные работы [4]	6	-0,422
Данные настоящей работы	6	0,890

\*константа скорости второго порядка  $r=k_3C_3C_4$ .

Несколько завышенные значения констант скоростей взаимодействия анилина с формальдегидом против ожидаемых по корреляционной зависимости можно объяснить тем, что исследуемая реакция протекает по схеме 2.

**Схема 2**

При этом общая скорость образования С-метилльных производных выше скорости их образования по стадии 2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
- Михалева М.А., Седова В.Ф. Получение диаминодифенилметанов в промышленности // Химическая промышленность. – 1993. – № 10. – С. 3–9.
- Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical study on the reactions of aniline with formaldehyde in the presence of acid medium // *Thermochim. acta.* – 1983. – V. 68. – № 1. – P. 59–74.
- Wisner I., Wiesnerova L. Prispvek k studiu reakce formaldehydu s anilinem // *Chem. Prum.* – 1974. – V. 24. – № 6. – P. 304–307.
- Рингель Х., Попов Л.К., Исхакова М.Б. Трехядерные полупродукты анилино-формальдегидной конденсации // *Журнал органической химии.* – 1982. – Т. 18. – № 5. – С. 1018–1021.
- Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical approach to the analysis of aniline-formaldehyde reactions // *Thermochim. acta.* – 1983. – V. 64. – № 1–2. – P. 155–165.
- Copinathan Mazhucadyil R., Nayar M.R.G., Francis D. Joseph. Kinetics and mechanism of the aniline-formaldehyde reaction in acid medium // *Makromol. Chem.* – 1978. – V. 179. – № 7. – P. 1783–1790.
- Wiesner I., Wiesnerova L. Uber die quantitative dunnschichtchromatographie von polyaminen // *J. Chromatogr.* – 1975. – V. 114. – № 2. – P. 411–417.

Таким образом, проведенный корреляционный анализ литературных и полученных экспериментально данных по взаимодействию органических соединений с формальдегидом совместно с полуэмпирическими расчетами показал, что первичным продуктом реакции взаимодействия анилина с формальдегидом является аминоспирт.

#### Выводы

- Проведена количественная оценка реакционной способности нуклеофильных центров анилина в реакции с формальдегидом. Показано, что нуклеофильная реакционная способность аминогруппы определяется основностью атома азота, а ароматического кольца – наибольшим зарядом на атоме углерода ароматического кольца и потенциалом ионизации.
- Установлено, что в нейтральных средах взаимодействие формальдегида с анилином осуществляется по атому азота с образованием N-метилльных производных анилина. С-Метилльные производные могут образовываться как непосредственно в реакции анилина с формальдегидом, так и перегруппировкой из N-метилльных производных.

- Бочкарев В.В., Сорока Л.С. Промежуточные продукты взаимодействия анилина с формальдегидом в условиях кислотного катализа // *Журнал органической химии.* – 2000. – Т. 36. – Вып. 5. – С. 707–711.
- Abrams W.R., Kallen R.G. Equilibria and kinetics of N-hydroxymethylamin formation from aromatics exocyclic amines and formaldehyde. Effects of nucleophilicity and catalyst strength upon mechanisms of catalysis of carbinolamine formation // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – Т. 98. – № 24. – P. 7777–7789.
- Abrams W.R., Roland K.G. Estimates of Microscopic Ionization Constants for Heteroaromatic Exocyclic Amines Including Purine and Pyrimidine Nucleotides and Amides Based upon a Reactivity-Basicity Correlation for N-Hydroxymethylation Reaction with Formaldehyde // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1976. – Т. 98. – № 24. – P. 7789–7791.
- Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций / под ред. Пальм В.А. Т. 4. – М.: Химия, 1977. – 580 с.
- Ерденева Ш.Е., Боярстанова Ж.Ж., Гуцалюк В.Г. и др. Изучение кинетики взаимодействия ароматических углеводородов с формальдегидом // *Изв. АН Каз. ССР. Сер. Хим.* – 1972. – С. 39–46.

Поступила 17.06.2013 г.

## REACTIVITY OF ANILINE NUCLEOPHILIC CENTERS IN REACTION WITH FORMALDEHYDE

V.V. Bochkarev, L.S. Soroka, D.N. Peskova

Tomsk Polytechnic University

The kinetics of aniline formaldehyde interaction in dilute acidic solution has been studied; quantitative estimation of reactivity of aniline nucleophilic centers has been carried out. It was shown that nucleophilic reactivity of amine group is defined by nitrogen atom base strength and aromatic ring nucleophilic reactivity is determined by the highest charge on nitrogen atom of aromatic ring and by ionization potential. It was ascertained that in neutral media formaldehyde and aniline interact in nitrogen atom with the formation of N-methylol aniline derivatives. C-methylol derivatives may be formed both in aniline formaldehyde reaction and by rearrangement from N-methylol derivatives.

**Key words:**

Aniline, formaldehyde, condensation, aromatics, amines, amides, mechanism, correlation equations.

**REFERENCES**

1. Gorbunov B.N., Gurvich Ya.A., Maslova I.P. *Himiya i tekhnologiya stabilizatorov polimernykh materialov* (Chemistry and technology of polymer material stabilizer). Moscow, Khimiya, 1981. 368 p.
2. Mihaleva M.A., Sedova V.F. *Khimicheskaya promyshlennost*, 1993. 10, pp. 3–9.
3. Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical study on the reactions of aniline with formaldehyde in the presence of acid medium. *Thermochim. Acta.*, 1983. 68, 1, pp. 59–74.
4. Wisner I., Wiesnerova L. Prispěvek k studiu reakce formaldehydu s anilinem. *Chem. Prum*, 1974. 24, 6, pp. 304–307.
5. Ringel Kh., Popov L.K., Ishakova M.B. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 1982. 18, 5, pp. 1018–1021.
6. Kishore K., Sunthanalakshmi K.N. A thermochemical approach to the analysis of aniline-formaldehyde reactions. *Thermochim. acta.*, 1983. 64, 1–2, pp. 155–165.
7. Copinathan Mazhucadyil R., Nayar M.R.G., Francis D. Joseph. Kinetics and mechanism of the aniline-formaldehyde reaction in acid medium. *Makromol. Chem.*, 1978. 179, 7, pp. 1783–1790.
8. Wiesner I., Wiesnerova L. *J. Chromatogr.*, 1975. 114, 2, pp. 411–417.
9. Bochkarev V.V., Soroka L.S. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2000. 36, 5, pp. 707–711.
10. Abrams W.R., Kallen R.G. Equilibria and kinetics of N-hydroxymethylamin formation from aromatics exocyclic amines and formaldehyde. Effects of nucleophilicity and catalyst strength upon mechanisms of catalysis of carbinolamine formation. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976. 98, 24, pp. 7777–7789.
11. Abrams W.R., Roland K.G. Estimates of Microscopic Ionization Constants for Heteroaromatic Exocyclic Amines Including Purine and Pyrimidine Nucleotides and Amides Based upon a Reactivity-Basicity Correlation for N-Hydroxymethylation Reaction with Formaldehyde. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976. 98, 24, pp. 7789–7791.
12. Pal'm V.A. *Tablitsy konstant skorosti i ravnovesiya geteroliticheskikh organicheskikh reaktsiy* (Tables of constants of rates and balance of heterolytic organic reactions). Moscow, Khimiya, 1977. 4, 580 p.
13. Erdenova Sh.E., Boyarstanova Zh.Zh., Gutsalyuk V.G. *Izvestiya AN Kaz. SSR. Ser. Him.*, 1972. pp. 39–46.