

УДК 547.821:66.094.34'37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. СУВОРОВ, А. Д. КАГАРЛИЦКИЙ, В. Л. ЕМЕЛЬЯНОВ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА НА ОКИСНОМ ВАНАДИЕВО-ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 16 VII 1973)

Окислительный аммолиз производных пиридина с заместителями неопределенного характера совершенно не изучен. Из соединений подобного типа большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении представляет собой промышленно доступный 2-метил-винилпиридин (МВП). Опыты по окислительному аммолизу МВП проводили на установке проточного типа ⁽¹⁾ с реактором, имеющим реакционную трубку из нержавеющей стали марки Х18Н9Т длиной 1100 мм и диаметром 20 мм.

Катализатор готовили сплавлением пятиоксида ванадия с двуокисью титана в соотношении 1:0,5 (мол.) и применяли в виде зерен величиной 3–5 мм. МВП получали очисткой технического продукта. После перегонки под вакуумом он содержал не менее 98% основного вещества и имел т. кип. 40–42°/3 мм рт. ст., d_4^{20} 0,959, n_D^{20} 1,5454.

Идентификацию продуктов окислительного аммолиза МВП проводили с помощью элементного анализа, и.к. спектроскопии и по температурам плавления смешанных проб с чистыми веществами, полученными встречным синтезом. В качестве основного метода анализа катализатора применяли газожидкостную хроматографию ⁽²⁾. Кроме того, для определения отдельных соединений привлекали полярографический ⁽³⁾ и весовой методы анализа. Общий выход продуктов реакции, вычисленный по затраченному и найденному углероду, в большинстве опытов составлял 85–90%. Предварительные опыты показали, что в ходе реакции образуется сложная смесь продуктов, среди которых преобладают 2-метил-5-цианпиридин, 2,5-дицианпиридин, 3-цианпиридин, пиридин, цианид аммония и окислы углерода.

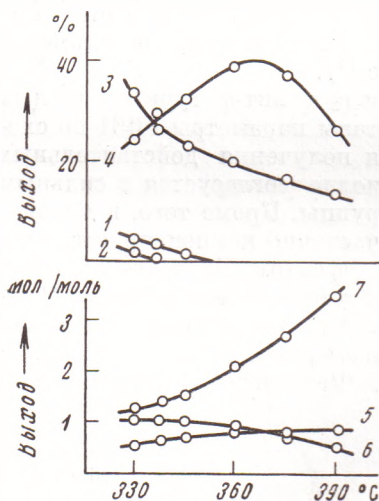


Рис. 1. Влияние температуры на окислительный аммолиз 2-метил-5-винилпиридина. $V_{\text{МВП}}=25$ г, $V_{\text{воздух}}=4750$ л, $V_{\text{аммиак}}=74$ г, $V_{\text{вода}}=1380$ г на 1 л катализатора в час. 1 – 2-метил-5-винилпиридин, 2 – 2-метил-5-дицианпиридин, 3 – 2,5-дицианпиридин, 4 – 3-цианпиридин, 5 – HCN, 6 – CO, 7 – CO₂.

Зависимость качественного и количественного состава продуктов реакции окислительного аммолиза МВП от температуры в опытах, проведенных при молярном отношении МВП : кислород воздуха : аммиак : вода, равном 1:210:20:350, иллюстрирует рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что МВП проявляет высокую реакционную способность в выбранном диапазоне условий: количество непрореагировавшего пиридинового основания невелико и с повышением температуры быстро убывает. Аналогичным образом меняется содержание в катализате 2-метил-5-дицианпиридина. Выход 2,5-дицианпиридина более высок, но с по-

вышением температуры в изученном интервале также постепенно уменьшается (с 33 до 14% в расчете на поданный МВП). Преобладающим продуктом реакции окислительного аммонолиза МВП в данных условиях является 3-цианпиридин, выход которого при 360° проходит через максимум, равный 40% от теоретически возможного. С повышением температуры усиливаются процессы глубокого окисления. При 390° суммарный выход продуктов состава C_1 достигает 5 мол. на 1 мол. МВП.

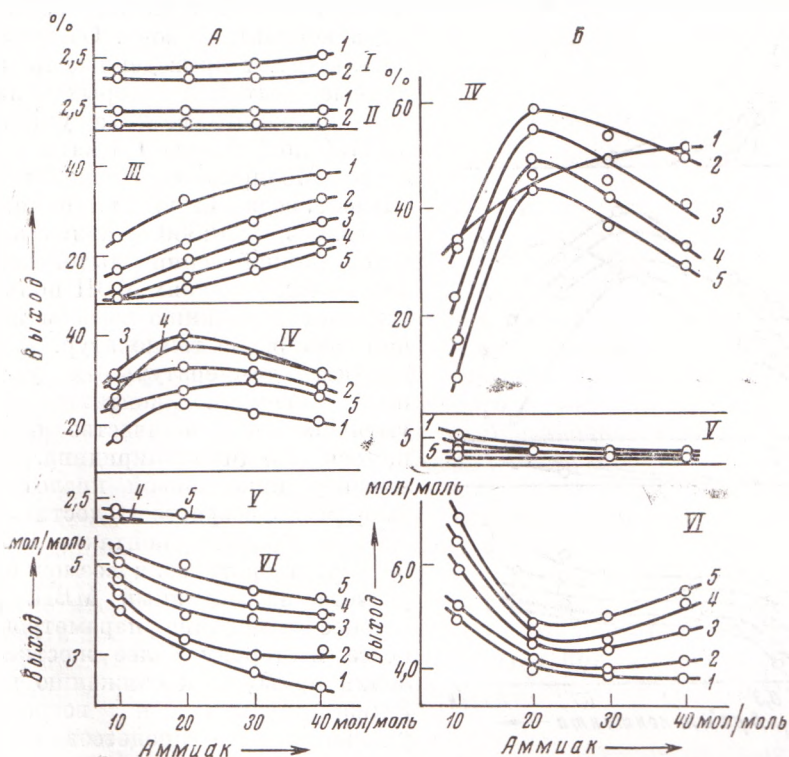


Рис. 2. Влияние количества аммиака на окислительный аммонолиз 2-метил-5-винилпиридина при $V_{\text{МВП}}=25$ г, $V_{\text{вода}}=1380$ г на 1 л катализатора в час (А, Б). А: $V_{\text{воздух}}=4750$ л на 1 л катализатора в час, время контакта 0,27 сек; Б: $V_{\text{воздух}}=950$ л на 1 л катализатора в час, время контакта 0,62 сек. I — МВП, II — метил-5-винилпиридин, III — 2,5-дицианпиридин, IV — 3-цианпиридин, V — пиридин, VI — продукты состава C_1 . 1 — 330°, 2 — 345°, 3 — 360°, 4 — 375°, 5 — 390° С

На рис. 2А приведены данные, отражающие влияние концентрации аммиака на количественное соотношение продуктов окислительного аммонолиза МВП в катализате при разных температурах. Скорость подачи остальных компонентов исходной смеси сохранялась такой же, как и в опытах, описанных выше. Относительное расположение и ход кривых выхода 2,5-дицианпиридина, 3-цианпиридина и продуктов состава C_1 в зависимости от температуры и от количества подаваемого аммиака указывают на то, что аммиак с увеличением его содержания в реагирующей смеси от 10 до 20 мол. на 1 мол. МВП тормозит процессы окислительной деструкции молекулы исходного пиридинового основания, за счет чего количество продуктов состава C_1 уменьшается, а выход продуктов неполного окисления — нитрилов изоцинохимероновой и никотиновой кислот возрастает. Дальнейшее увеличение количества подаваемого аммиака приводит к еще более энергичному ингибированию реакции деструктивного окисления — начинает снижаться и количество образующегося 3-цианпиридина, выход же 2,5-дицианпиридина продолжает возрастать. Отсюда следует,

что аммиак подавляет и процессы окислительного деалкилирования исходного и промежуточного соединений, в наибольшей степени замедляя отщепление боковых групп в α -положении пиридинового кольца.

Среди факторов, оказывающих большое влияние на окислительный аммонолиз МВП, как оказалось, весьма важная роль принадлежит

соотношению между кислородом и остальными компонентами исходной смеси, а также времени пребывания их в контактной зоне. Об этом свидетельствуют приведенные на рис. 3 данные опытов, в которых количество подаваемого воздуха уменьшали от 4750 до 190 л на 1 л катализатора в час. Молярное соотношение МВП: аммиак: вода было постоянным и равнялось 1:20:360. Анализ катализаторов данной серии опытов показал, что в этих условиях МВП полностью вступает в реакцию во всем изученном интервале температур. С повышением температуры и увеличением времени контакта быстро уменьшается количество образующегося 2,5-дицианпиридина. Выход нитрила никотиновой кислоты сначала резко возрастает, достигая при 345° и времени контакта 0,6 сек. 60% от теоретически возможного из расчета на поданный МВП. Дальнейшее изменение параметров процесса в сторону более жестких условий приводит к снижению выхода 3-цианпиридина и возрастанию удельного веса процессов глубокой окислительной деструкции МВП.

Результаты описанных экспериментов показали, что зависимость выхода продуктов окислительного аммонолиза МВП от времени контакта, температуры, концентрации кислорода, аммиака и паров воды в зоне ре-

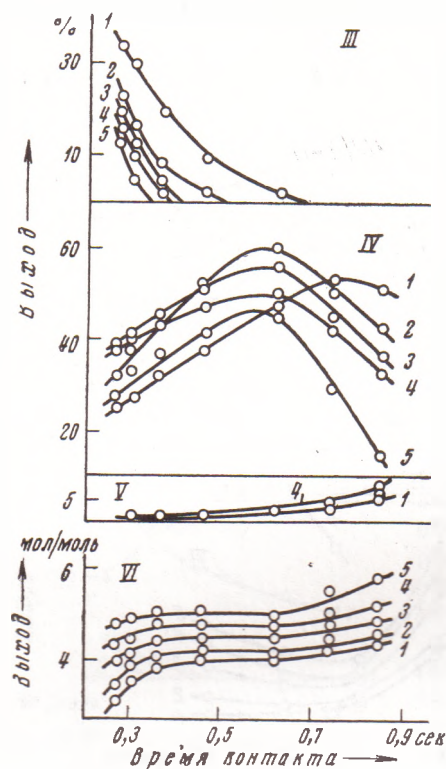
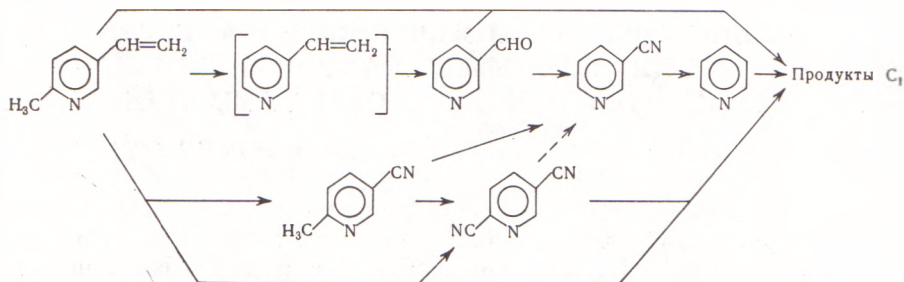


Рис. 3. Влияние времени контакта на окислительный аммонолиз 2-метил-5-винилпиридина. $V_{\text{МВП}}=25$ г, $V_{\text{аммиак}}=74$ г, $V_{\text{вода}}=1380$ г на 1 л катализатора в час. Обозначения те же, что на рис. 2

акции имеет весьма сложный характер. В последней серии опытов общая картина осложнялась тем, что при больших подачах воздуха в реакционной смеси соответственно уменьшается концентрация аммиака, выполняющего функции донора атомов азота при образовании нитрильных групп и одновременно ингибирующего деструктивные процессы. В связи с этим нами в интервале 330–390°, при времени контакта 0,6 сек. и оптимальной подаче воздуха был проведен ряд экспериментов с варьированием концентрации аммиака. Полученные данные (рис. 2Б) свидетельствуют о том, что для получения максимального количества никотинонитрила молярное соотношение МВП: кислород воздуха: аммиак: вода следует поддерживать в пределах 1:(35–50):(18–25):(300–360). При 340–350° никотинонитрил образуется с выходом 60% от теоретически возможного и является практически единственным продуктом неполного окисления исходного МВП. В этих условиях кроме него образуется лишь цианистый аммоний, окись углерода и углекислый аммоний.

Полученный экспериментальный материал дает основание считать, что, хотя винильная группа исходного соединения в изученном диапазоне условий проявляет весьма высокую склонность к окислению, начальные

стадии реакции все же связаны в основном с превращениями метильной группы. С другой стороны, поскольку 2-метил-5-цианпиридин и 2,5-дигидропиридин в более или менее значительных количествах накапливаются лишь при относительно больших подачах аммиака, можно полагать, что отщепление углеродного атома боковой группы в положении 2 протекает на стадиях, предшествующих превращению ее в нитрильную группу, а никотинонитрил образуется преимущественно минуя стадию 2,5-дигидропиридина:



На всех возможных направлениях процесса первичными промежуточными продуктами превращений МВП являются, по-видимому (это следует из аналогии с процессами окислительного аммонолиза моноалкилбензолов (^{4,5})), соответствующие карбонильные производные и кислоты. Все направления в конечном счете ведут к образованию продуктов состава C₁. Однако последние в жестких условиях могут получаться и в результате деструктивных реакций уже на ранних стадиях, связанных с непосредственной атакой окислителя на пиридиновое кольцо.

Учитывая доступность исходного сырья, в заключение считаем нужным заметить, что реакцию окислительного аммонолиза МВП можно использовать для синтеза 3-цианпиридина (⁶), который представляет несомненный практический интерес как полупродукт при получении никотиновой кислоты, ее амида и других важных медицинских препаратов (^{7,8}).

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
12 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Кагарлицкий, В. С. Кудинова и др., Изв. АН КазССР, сер. хим., № 2, 23 (1966).
- ² И. И. Кан, Д. Х. Сембаев, Б. В. Суворов, ЖАХ, 25, в. 2, 374 (1970).
- ³ В. А. Серазетдинова, Ф. А. Ивановская и др., Изв. АН КазССР, сер. хим., № 2, 82 (1969).
- ⁴ А. Д. Кагарлицкий, Б. В. Суворов, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 1, 84 (1958).
- ⁵ Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий и др., ЖПХ, 36, 1837 (1963).
- ⁶ Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий и др., Авт. свид. СССР № 311914, 1971; Бюлл. изобр. № 25 (1971).
- ⁷ Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия орган. лекарственных веществ, М.—Л., 1953.
- ⁸ Л. С. Майофис, Химия и технология химико-фармацевтических препаратов, Л., 1964, стр. 163.