

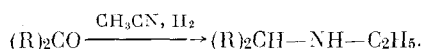
УДК 542.958+669.094.1

ХИМИЯ

Академик АН БССР Н. С. КОЗЛОВ, С. И. КОЗИНЦЕВ, Л. В. НАУМОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОАМИНИРОВАНИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ АЦЕТОНИТРИЛОМ

Ранее нами была установлена возможность осуществления реакции каталитического гидроаминирования алифатических и жирпоароматических кетонов ацетонитрилом ⁽¹⁾. В предложенных нами условиях синтез вторичных алкиламинов осуществляется в одну стадию:



В качестве аминирующего агента впервые в данной реакции были использованы нитрилы.

В литературе отсутствуют сведения, касающиеся реакции циклических кетонов с ацетонитрилом. Но возможность получения различных аминопроводных цикланового ряда, представляющих практический интерес, побудила нас изучить реакцию восстановительного аминирования циклопентанона, циклогексанона, циклогептанона с ацетонитрилом.

Реакцию осуществляли в паровой фазе, над гетерогенным катализатором, в установке проточного типа ⁽²⁾. Реакционную массу, содержащую кетон и ацетонитрил в соотношении 1 : 1,2, пропускали в атмосфере сжатого

Таблица 1

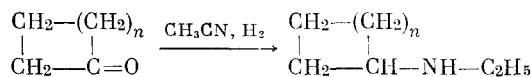
Состав и выход аминов на катализаторе (Cu/Al₂O₃) (T=240° С, P=15 атм., V_{об.}=0,2 час⁻¹)

Исходный кетон	Катализатор	Выход, %			Общий выход аминов, %
		N-этилцикло-алкиламин	циклоал-киламин	дициклоал-киламин	
Циклогексанон	15% Cu	49,8	12,5	16,6	62,3
	15% Cu+1% Li ₂ O	58,2	8,5	23,3	90,0
	15% Cu+1% Na ₂ O	59,4	4,5	28	91,6
	15% Cu+1% K ₂ O	55,2	3,4	19,5	77,8
Циклопентанон	15% Cu	39,8	6,0	19,2	65,0
	15% Cu+1% Li ₂ O	50,1	4,9	16,3	71,3
	15% Cu+1% Na ₂ O	53,7	3,2	20	76,9
	15% Cu+1% K ₂ O	49,8	5,7	17,3	72,8
Циклогептанон	15% Cu	42	11,8	15,4	68,9
	15% Cu+1% Li ₂ O	55,2	7	17,3	79,5
	15% Cu+1% Na ₂ O	52,8	8,3	19,4	80,2
	15% Cu+1% K ₂ O	54,4	6,9	16,8	77,8

водорода (15 атм.) над нагретым катализатором. В качестве последнего использовали бифункциональный никель- или медноалюмоокисный катализатор, полученный по известной методике ⁽³⁾. Щелочные добавки (Li, Na, K) наносили путем пропитки катализатора растворами определенных концентраций щелочи. Перед началом опыта катализатор восстанавливали водородом при 400°.

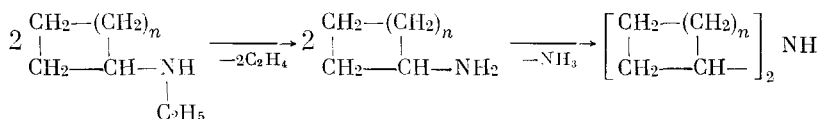
Полученные нами результаты представлены в табл. 1, 2. Приведенные данные показывают, что основным направлением реакции каталитического гидроаминирования цикланов ацетонитрилом является синтез N-замещен-

ных аминов цикланового ряда:



где $n=2, 3, 4$.

В качестве побочных продуктов реакции были получены циклоалкил- и дициклоалкиламины, образование которых, по-видимому, происходит следующим образом:



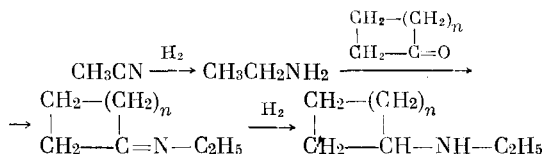
Несомненно, что образование основного продукта исследуемой реакции — вторичного алкилированного амина — результат ряда параллельно или последовательно протекающих реакций гидрирования, дегидратации, конденсации. Основываясь на наших экспериментальных данных, мы по-

Т а б л и ц а 2

Процентное содержание аминов в катализате на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T=230^\circ\text{C}$, $P=15$ атм., $V_{\text{об.}}=0,2$ час $^{-1}$)

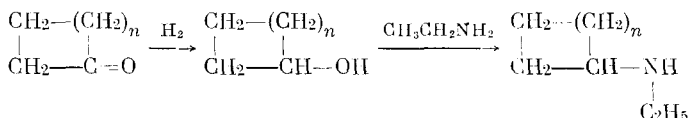
Исходный кетон	Катализатор	Выход, %			Общий выход аминов, %
		N-этилциклоалкиламин	циклоалкиламин	дициклоалкиламин	
Циклогексанон	20% Ni	40,4	14,5	17,2	72,1
	20% Ni+2% Li_2O	48,8	10,1	19,3	73,2
Циклопентанон	20% Ni	49	7	21,1	77,1
	20% Ni+2% Li_2O	50,7	8,9	21,2	80,8
Циклогептанон	20% Ni	46,1	16,2	19	81,3
	20% Ni+2% Li_2O	48,8	16,2	21,1	86,1

лагаем, что реакция гидроаминирования цикланов ацетонитрилом может протекать по двум направлениям. Во-первых, имеет место восстановление ацетонитрила до амина, затем его конденсация с кетоном с образованием азометина с последующим гидрированием последнего:



Согласно литературным данным, нитрилы и азометины действительно в восстановительной среде легко превращаются в соответствующие амины (⁴⁻⁶). Возможность восстановления азометина в амин подтверждена нами экспериментально. Синтезированный реакцией конденсации циклогексанона с этиламином азометин восстанавливался в условиях наших опытов в N-этил-циклогексиламин, конечный продукт реакции циклогексанона с ацетонитрилом.

Однако не исключена возможность, что восстановление ацетонитрила в амин одновременно сопровождается восстановлением кетона до вторичного спирта с последующим их взаимодействием:



Такое направление реакции подтверждено нами экспериментально. Найдено, что в исследуемых нами условиях циклические кетоны превращаются в соответствующие вторичные спирты, которые при пропускании в смеси с ацетонитрилом в условиях опыта образуют те же продукты реакции, что и циклические кетоны с ацетонитрилом.

С целью определения оптимальных условий синтеза N-этилциклоалкиламинов нами было изучено взаимодействие ацетонитрила с циклопентаном, циклогексаном и циклогептаном в различных условиях и на различных катализаторах.

Несмотря на более сильно выраженную гидрирующую способность никеля по сравнению с медью и некоторые их различия в параметрах никель- и медноалюмоокисные катализаторы практически не отличаются в своем действии при проведении данной реакции. Оптимальным содержанием меди и никеля на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающим препаративный выход аминов, является 15 и 20% соответственно.

Введение добавок щелочи (Li, Na, K) к медноалюмоокисному катализатору увеличивает общий выход аминов примерно на 5—25%, что, видимо, связано как с понижением крекирующей способности катализатора, вызванной нейтрализацией кислотных центров носителя, так и, вероятно, с изменением электронного состояния носителя, которое вызывает изменение его взаимодействия с медью, способствующее увеличению каталитической активности последней (⁷).

Понижение температуры реакции (220°С) и давления (10 атм.) уменьшает выход вторичного амина.

Методика проведения эксперимента сводилась к следующему: смесь кетона и ацетонитрила в соотношении 1 : 1,2 пропускали над катализатором, содержащим 15% Cu или 20% Ni на окиси алюминия, под давлением водорода 15 атм., при температуре 230—240° с объемной скоростью 0,2 час⁻¹.

Полученный катализат обрабатывали соляной кислотой (1 : 3), из кислотного раствора щелочью выделяли амины, сушили над прокаленным поташом и разгоняли в вакууме. Выделенный продукт анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности при программировании температуры термостата колонок от 50 до 240°С.

Колонка заполнялась хромосорбом W (60—80 меш), содержащим 12% апиезона К и 10% КОН. Скорость газа-носителя 40 мл/мин. Элементный анализ и физико-химические характеристики полученных соединений соответствуют литературным данным.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
30 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Козлов, С. И. Козинцев, Авт. свид. № 455944, 1974. Бюлл. изобр. № 1 (1975). ² Н. С. Козлов, Сб.: Катализ в высшей школе, М., т. 2, 1962, стр. 307. ³ Н. С. Козлов, С. И. Козинцев, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 3, 108 (1975). ⁴ S. A. Buza, P. Popescu et al., Rev. chim., v. 22, 11, 656 (1971). ⁵ Y. G. Hanna, The Chemistry of the Carbonyl Group, N. Y., 1966, p. 58. ⁶ K. Harada, The Chemistry of the Carbon—Nitrogen Double Bond, N. Y., 1970. ⁷ В. Г. Власов, Нефтехимия, т. 14, № 2, 209 (1974).