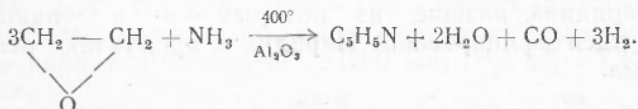


Ю. К. ЮРЬЕВ, К. Ю. НОВИЦКИЙ и Э. И. МИНГУЛИНА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С АММИАКОМ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

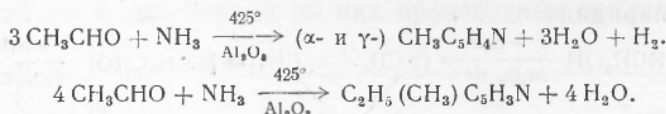
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 VI 1950)

В 1947 г. М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов ⁽¹⁾ сообщили что при 400 и 450° взаимодействие окиси этилена с аммиаком в присутствии Al_2O_3 приводит к пиридину, гомологи же пиридина при этом не образуются:

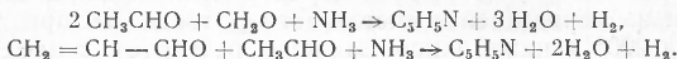


Однако эта схема отнюдь не объясняет механизма реакции.

Как известно окись алюминия энергично изомеризует окись этилена в ацетальдегид ⁽²⁾. Реакции же ацетальдегида (и других альдегидов) с аммиаком были детально изучены А. Е. Чичибабиным ⁽³⁾, который точно установил, что при взаимодействии ацетальдегида с аммиаком над Al_2O_3 при 425° пиридина не образуется, но получаются его гомологи — α - и γ -пиколины, а также коллидины:



Образование пиридина имеет место при взаимодействии с аммиаком смеси альдегидов — формальдегида и ацетальдегида или акролеина и ацетальдегида ⁽⁴⁾:



Следовательно, пиридин образуется в тех случаях, когда суммарное количество углеродных атомов в исходных альдегидах равно пяти; из ацетальдегида, содержащего четное число углеродных атомов, возможно образование α - и γ -пиколинов, а также коллидинов, но не пиридина и лутидинов.

Реакции окиси этилена ⁽⁵⁾, а также этиленгликоля ⁽⁶⁾ с сероводородом в присутствии Al_2O_3 при 400—450°, приводящие к тиофену, вполне согласуются с фактом предварительной изомеризации окиси этилена, а также этиленгликоля, в ацетальдегид, ибо ⁽⁷⁾ ацетальдегид при действии на него сероводорода в тех же условиях дает тиофен.

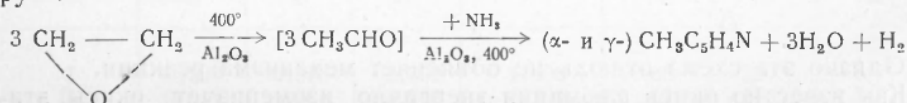
Поэтому, считая, что нет никаких оснований для предположения, что взаимодействие окиси этилена с аммиаком над Al_2O_3 при 400 и

450° может протекать „особым“ путем и приводить к образованию пиридина, а не его гомологов, мы поставили серию опытов по взаимодействию окиси этилена с аммиаком в тех же условиях (400°), введя в реакцию значительно большее количество окиси этилена (390 г, а не 20—30 г (1)) и применив более совершенную разгонку катализата.

После разгонки продукта реакции (с дефлегматором) и последующей двукратной фракционировки на колонке мощностью в 25 теоретических тарелок мы выделили фракции, по температурам кипения отвечающие пиридину, α -пиколину и γ -пиколину. Удельный вес и показатель лучепреломления „пиридиновой“ фракции резко отличались от констант пиридина, тогда как константы α - и γ -пиколинов были весьма близкими к приведенным для них в литературе.

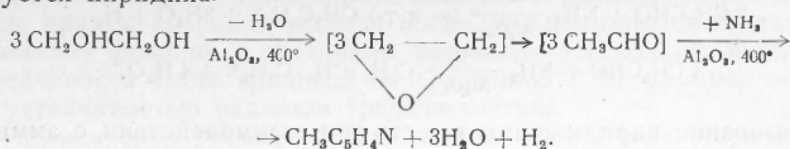
Попытка обнаружить пиридин получением пикрата или иодметилата не привела к цели: после многих перекристаллизаций эти соединения плавилась значительно ниже соответствующих производных пиридина. Исследование состава „пиридиновой“ фракции методом комбинационного рассеяния света так же не дало результата из-за близкого совпадения линий пиридина и α -пиколина (8). Помимо этих, общих для пиридина и α -пиколина линий, в спектре фракции были обнаружены линии большой интенсивности с частотой, не характерной для этих соединений.

Таким образом, в настоящей работе доказано, что взаимодействие окиси этилена с аммиаком над Al_2O_3 при 400° приводит к получению гомологов пиридина, низшие из которых — α - и γ -пиколин — были выделены и идентифицированы. Пиридин в продуктах реакции обнаружен не был.



Образование пиридина можно допустить лишь в результате вторичного процесса, а именно, дезалкилирования гомологов пиридина, но для этого требуется значительно более высокая температура.

При взаимодействии этиленгликоля с аммиаком над Al_2O_3 при 400° также получаются гомологи пиридина — α - и γ -пиколин — и не образуется пиридина.



Поэтому не подлежит сомнению, что в присутствии Al_2O_3 окись этилена (как и этиленгликоль) реагирует с аммиаком при 400° с предварительной изомеризацией в ацетальдегид, тогда как при температурах порядка 200° и ниже окись этилена реагирует с предварительным расщеплением C—O связи с последующим присоединением реагента по месту разрыва связи (9), или димеризацией.

Экспериментальная часть

1. Взаимодействие окиси этилена с аммиаком. Чистая окись этилена пропускалась (10 г в час) в токе аммиака при 400° через трубку, наполненную окисью алюминия. Продукты реакции собирались в приемник, охлаждавшийся льдом и соединенный с ловушкой, находившейся в охладительной смеси. После каждого опыта, в который бралось 20—25 г окиси этилена, катализатор регенерировался. Из 390 г окиси этилена было получено 353 г катализата.

При перегонке водного слоя катализата было выделено 2,6 г ацетальдегидаммиака (кристаллизовался в холодильнике) с т. пл. 97°; после

стояния в вакуум-эксикаторе над серной кислотой плавился при 87° (10). Фракция, перегнавшаяся до 70°, высаливалась, и выделившийся слой был присоединен к маслянистому слою катализата. Маслянистый слой катализата, высушенный сплавленным едким кали, перегонялся из колбы с высоким узким дефлегматором, а затем дважды фракционировался на колонке мощностью в 25 теоретических тарелок. Результаты разгонок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Перегонка из колбы с дефлегматором (при 750 мм)			Вторая фракционировка на колонке (при 754 мм)		
№ фракций	т. кип. (в °)	количество в г	№ фракций	т. кип. (в °)	количество в г
1	84—110	4,6	1	95—113	3,8
2	110—125	5,9	2	113—117	2,2
3	125—135	3,0	3	117—128	1,5
4	135—145	7,2	4	128—131	2,0
5	145—160	6,5	5	131—142	3,5
6	160—180	7,6	6	142—145	3,8
7	Остаток	93,0	7	145—160	4,5

Фракция 2 с т. кип. 113—117°, $n_D^{20} = 1,4610$ и $d_4^{20} = 0,9258$ — имеет константы, значительно отличающиеся от приведенных в литературе для пиридина: т. кип. 115,2 (760 мм) (11); $n_D^{20} = 1,5107$ (11), $d_4^{21} = 0,9809$ (12).

Пикрат, полученный смешением горячих спиртовых растворов 0,2 г фракции 2 и 0,65 г пикриновой кислоты, после первой перекристаллизации (из ацетона) плавился при 113°, после седьмой — при 139°. Т. пл. пикрата пиридина: 167° (3).

Иодметилат, полученный из 0,5 г фракции и 0,5 мл CH_3J , после трех перекристаллизаций из абсолютного спирта плавился при 103°. Т. пл. иодметилата пиридина: 117° (13).

Фракции 4 и 6 представляли собой соответственно α - и γ -пиколин. Константы их и полученных из них производных приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ фракций	Т. кип. (754 мм) (в °)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Т. пл. пикрата (в °)	Т. пл. иодметилата (в °)
				выч.	найд.		
4	128—131	1,4915	0,9387	28,74	29,44	164	230
6	142—145	1,4462	0,9462	28,74	29,44	166	152

Проба смешанного плавления пикрата из фракции 4 с пикратом α -пиколина депрессии не обнаружила.

Пикрат α -пиколина. Найдено %: N 17,63

Вычислено %: N 17,40

Пикрат γ -пиколина. Найдено %: N 17,67

Вычислено %: N 17,45

Литературные данные для α -пиколина: т. кип. 129° (763 мм) (14), т. кип. 130,1 (11), $n_D^{17} = 1,5029$ (12), $d_4^{15} = 0,9410$ (35); т. пл. пикрата: 164° (3); т. пл. иодметилата: 224° (16), 230 (17).

Литературные данные для γ -пиколина: т. кип. 143,1° (763 мм) (11), $n_D^{17} = 1,5064$ (11); $d_4^{15} = 0,9571$ (11); т. пл. пикрата: 166° (3); т. пл. иодметилата: 149—150° (18); 152° (17).

Фракция 5 с т. кип. 131—142° (754 мм) содержала смесь α - и γ -пиколинов; γ -пиколин несомненно содержался и во фракции 7.

Приведенные данные показывают, что взаимодействие окиси этилена с аммиаком над Al_2O_3 при 400° приводит к смеси пиридиновых оснований, в которой из низших гомологов пиридина содержатся α - и γ -пиколины, сам же пиридин отсутствует.

Взаимодействие этиленгликоля с аммиаком. Этиленгликоль проводился над Al_2O_3 при 400° со скоростью 8 капель в минуту в токе аммиака. Из 275 г этиленгликоля было получено 276 г катализата. При перегонке водного слоя было выделено 1,0 г ацетальдегидаммиака (т. пл. 97—98°).

Маслянистый слой катализата, высушенный сплавленным едким кали, перегонялся как и в предыдущем опыте, и в результате фракционирования на колонке были выделены следующие фракции (при 752 мм):

1. 98—113° 1,2 г	4. 128—131° 1,2 г
2. 113—116° 0,8 г	5. 132—142° 1,3 г
3. 117—127° 1,7 г	6. 142—145° 1,8 г
Остаток 65 г	

Фракция 2 с т. кип. 113—116° (752 мм) имела $n_D^{20} = 1,4620$, $d_4^{20} = 0,9330$, чем значительно отличалась от пиридина. Пикрат из этой фракции после третьей перекристаллизации плавился при 141°; иодметилат плавился при 97°.

Фракция 4 представляла собой α -пиколин: т. кип. 128—131° (752 мм), $n_D^{20} = 1,4922$, $d_4^{20} = 0,9394$; $MR_D = 28,75$. Т. пл. пикрата: 164°; т. пл. иодметилата: 230°.

Анализ пикрата
Найдено %: N 17,59
Вычислено %: N 17,45

Фракция 6 представляла собой γ -пиколин: т. кип. 142—145° (752 мм), $n_D^{20} = 1,4974$, $d_4^{20} = 0,9458$; $MR_D = 28,81$. Т. пл. пикрата: 166°; т. пл. иодметилата: 152°.

Анализ пикрата
Найдено %: N 17,61
Вычислено %: N 17,45

Промежуточная фракция 5 содержала α - и γ -пиколин.

Таким образом, и в продуктах реакции этиленгликоля с аммиаком при 400° над Al_2O_3 были обнаружены α - и γ -пиколины и не найдено пиридина.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ² М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов, ЖПХ, **20**, 630 (1947).
² В. Леонтович, ЖРХО, **37**, 606 (1908). ³ А. Е. Чичибабин, ЖРХО, **54**, 402, 411 (1923); А. Е. Чичибабин, П. А. Мошкин и Л. С. Тяжелова, ЖРХО, **54**, 413 (1923). ⁴ А. Е. Чичибабин и М. П. Опарина, ЖРХО, **54**, 601 (1923).
⁵ М. С. Малиновский и Б. Н. Морыганов, ЖПХ, **21**, 995 (1948).
⁶ Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий и Э. В. Кухарская, ДАН, **68**, № 3 (1949).
⁷ А. Е. Чичибабин, ЖРХО, **47**, 712 (1915). ⁸ S. Jatkár, Ind. Journ. Phys., **19**, 23 (1936); K. W. F. Kohlrausch, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, **146**, IIb, 213 (1937).
⁹ Ю. К. Юрьев и К. Ю. Новицкий, ДАН, **63**, № 3 (1948). ¹⁰ O. Aschan, Ber., **48**, 883 (1915). ¹¹ E. Constan and White, Am. Chem. Journ., **29**, 48 (1903).
¹² J. Bruhl, Zs. phys. Chem., **16**, 214 (1895). ¹³ A. Prescott, Journ. Am. Chem. Soc., **18**, 91 (1896). ¹⁴ F. Garret and J. Smyth, Journ. Chem. Soc., **81**, 452 (1902).
¹⁵ A. Dunstan, L. Toll and J. Hunt, ibid., **91**, 1732 (1907). ¹⁶ A. Kaufmann u. L. Vallette, Ber., **45**, 1739 (1912). ¹⁷ В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, М., 1948. ¹⁸ G. Cle-mo and W. Gourlay, Journ. Chem. Soc., 479 (1938).