

Н. КОЗЛОВ и Л. АХМЕТШИНА

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

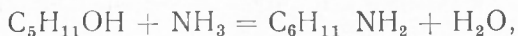
(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 16 IV 1952)

В последние годы в нашей отечественной литературе появился ряд сообщений, посвященных синтезу циклогексиламина. Так, в работе И. И. Ленарского (1) циклогексиламин синтезировался реакцией циклогексанола с аммиаком. В этой работе в качестве катализатора был использован типичный гидро- и дегидрогенизирующий катализатор, приготовленный выщелачиванием сплава никеля с алюминием. Реакция проводилась при температуре 185°, при этом выход аминов достигал 65% на вошедший в реакцию циклогексанол.

В таком же направлении проводилась работа М. А. Попова и Н. И. Шуйкина (2), которые исследовали реакцию каталитического аминирования циклогексанола в присутствии также гидро- и дегидрогенизирующих катализаторов, из них наиболее активным оказался платинированный силикагель. В присутствии этого катализатора, при проведении реакции при 320°, выход циклогексиламина достигал 51,3%, считая на вошедший в реакцию циклогексанол.

В работе Ю. К. Юрьева и И. Коробициной (3) циклогексиламин получался взаимодействием формамида с циклогексаноном, продукт реакции представлял смесь циклогексиламина с выходом 40% и дициклогексиламина с выходом 13% от взятого циклогексанона.

Работая в области каталитического аминирования органических соединений, мы решили изучить реакцию каталитического аминирования циклогексанола в присутствии дегидратирующего катализатора — окиси алюминия. Такой вид катализатора соответствует и самому типу исследуемой реакции



а потому должен оказывать наиболее сильное влияние на ход этой реакции.

Но дегидратирующий катализатор может провести реакцию и в другом, крайне нежелательном направлении. Он может дегидратировать циклогексанол и циклогексен:



Вот почему в настоящее время стремятся избегать применения дегидратирующих катализаторов, так как в многочисленных исследованиях, проведенных в этом направлении (4), реакция циклогексанола с аммиаком всегда протекала в двух теоретически возможных направлениях, указанных выше, и значительное количество циклогексанола расходовалось на образование нежелательного циклогексена.

Но наши исследования показали, что такое положение правильно лишь в том случае, если реакцию циклогексанола с аммиаком на дегидратирующем катализаторе проводить при атмосферном давлении аммиака. При повышенном давлении аммиака порядка 8—10 атм. реакцию дегидратации циклогексанола практически можно свести на-нет и весь химический процесс можно направить в сторону образования циклогексиламина.

В настоящей работе исследовалась реакция каталитического аминирования циклогексанола на окиси алюминия в проточной системе при давлении аммиака от 1 до 20 атм., температуре от 150 до 380° и разной скорости пропускания циклогексанола.

Исходный циклогексанол имел т. кип. 160—161°,  $d_4^{20}$  0,9500,  $n_D^{20}$  1,4624. В качестве катализатора применялась заводская, формованная, активная окись алюминия. Реакция проводилась в усовершенствованном аппарате, который описан ранее в работе одного из нас (5).

Опыты по каталитическому аминированию циклогексанола нами проводились следующим образом. Навеска циклогексанола с определенной скоростью пропускалась в струе аммиака над нагретым катализатором. В зависимости от опыта в аппарате поддерживалось различное давление аммиака, от 1 до 10 атм. Продукты реакции, собранные в приемнике, обрабатывались следующим образом: катализат обрабатывался HCl, отгонялись нейтральные продукты, остаток подщелачивался и отгонялись амины; нейтральные продукты и амины в отдельности подвергались перегонке.

Таблица 1

Результаты опытов по каталитическому аминированию циклогексанола (взято 23 г гексанола)

№ опыта	Скорость капель в минуту	Давление аммиака в атм.	Т-ра опыта в °	В ы х о д				
				цикло-гексанола в г	цикло-гексена в г	цикло-гексил-амина в г	аминов в % на циклогексанол	
							взятый	прореагировавший

Опыты при различном давлении аммиака

1	15	1	300	8	3	7	30,70	59,40
2	15	2	300	4	3	11	48,24	69,62
3	15	5	300	3	1	14	61,40	74,46
4	15	7	300	3	1	14	61,40	74,46
5	15	9	300	2,5	0,5	15	65,79	75,29

Опыты при различной температуре

6	10	10	160	20	—	1	4,3	33,66
7	10	10	200	19	—	3	13,15	75,75
8	10	9	260	5	1	16	70,17	95,24
9	10	9	300	3	1	17	74,53	90,38
10	10	8	380	3	13	2	8,77	28,98

Опыты с различной скоростью пропускания циклогексанола

9	10	9	300	3	1	17	74,56	90,38
5	15	9	300	2,5	0,5	15	65,79	75,29
11	30	9	300	6	2	12	52,63	80,80
12	40	9	300	5	2	12	52,63	75,94
8	10	9	200	5	1	16	70,17	95,24
13	15	9	260	9	1	8	35,09	64,06

Нейтральные продукты состояли из циклогексена и непрореагировавшего циклогексанола, а амины — из циклогексиламина с небольшой примесью дициклогексиламина. В том случае, когда количество циклогексена было небольшим, он объединялся с циклогексеном, полученным из других опытов. Полученный нами циклогексен из различных опытов имел следующие константы:  $t_{\text{кип.}}$  80—82°,  $d_4^{20}$  0,8107—0,8109,  $n_D^{20}$  1,4440—1,4461, а циклогексиламин  $t_{\text{кип.}}$  132—134°,  $d_4^{20}$  0,8670—0,8720,  $n_D^{20}$  1,4570—1,4582.

Полученные нами результаты опытов приведены в табл. 1.

Из данных таблицы можно сделать следующие выводы.

1. При каталитическом аминировании циклогексанола на окиси алюминия, в зависимости от давления аммиака в зоне реакции, химическая реакция может протекать в двух направлениях, а именно: во-первых, при давлении аммиака в 1 атм., наряду с реакцией аминирования циклогексанола, весьма интенсивно происходит процесс его дегидратации в циклогексен, и, во-вторых, при давлении аммиака в 5—10 атм. реакция аминирования становится преобладающей, а реакция дегидратации циклогексанола фактически прекращается.

2. В изучаемых нами условиях установлена оптимальная температура в 260—300°, ниже которой реакция аминирования протекает крайне медленно и выше которой циклогексиламин сам является неустойчивым, распадаясь на аммиак и циклогексен.

3. Это позволило нам, проводя реакцию при температуре 260—300° и давлении аммиака в зоне реакции 8—10 атм., получить выход циклогексиламина 70—74% на взятый и 90—95% на прореагировавший циклогексанол — величины, которые не были достигнуты в других работах по синтезу циклогексиламина.

Поступило  
16 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Ленарский, ЖОХ, 9, 99 (1939). <sup>2</sup> М. А. Попов и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 370 (1950). <sup>3</sup> Ю. К. Юрьев и И. Коробицина, Вестн. МГУ, серия физ.-матем. наук, в. 3, 87 (1950). <sup>4</sup> П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., 1932, стр. 155. <sup>5</sup> Н. С. Козлов и Г. Фридман, Тр. Химин-та АН БССР, 3, 135 (1937).