Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ХИМИЯ

К. А. КРУПЕННИКОВА и действительный член АН Каз.ССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ *

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ОРТО-НИТРОЭТИЛБЕНЗОЛА

В связи с развитием каталитических способов синтеза как наиболее эффективных представляет значительный интерес разработка каталитических способов получения гетероциклических соединений. К числу таких способов относится метод Ю. К. Юрьева ([2]), использовавшего конденсацию ацетилена над окисью алюминия для получения фурана, пиррола, тиофена и взаимного их превращения. Кроме того, для получения гетероциклов с конденсированными ядрами может быть использован метод каталитической циклизации, разработанный в СССР для парафиновых углеводородов Б. А. Казанским, А. Ф. Платэ, Б. Л. Молдавским и Н. Д. Зелинским с сотр. ([3], [4]).

В 1946 г. в зарубежной литературе появились работы по циклизации производных алкилбензола. Грэшам и Брунер получили индол над гидроокисью титана из *о*-аминоэтилбензола ([5]); Моор, Гринсфельдер и Ганч с сотр. провели ряд работ ([6]) по циклизации *о*-алкилфенолов, тиофенолов для получения бензофурана и бензотиофена, используя катализаторы: Cr_2O_3/Al_2O_3, MoS_2/Al_2O_3 и Pt на угле. Наконец, в 1951 г. Ганч получил индол *о*-аминоэтилбензола над медно-хромовым на угле катализаторе ([7]).

В лаборатории кафедры органической химии Казахского государственного университета в течение ряда лет ведется исследование по каталитическому получению индола непосредственной циклизацией *о*-нитроэтилбензола, что сокращает одну стадию синтеза. Был испытан ряд катализаторов; медно-хромовый, окись хрома на окиси алюминия, приготовленной как совместным осаждением, так и методом пропитки окиси алюминия хромовыми солями и хромовым ангидридом. Кроме того, испытан катализатор окись хрома на окиси алюминия, предварительно обработанной водородом при 900° и промотированной КОН. Изучалось влияние количества добавки КОН. При применении медно-хромового катализатора образуется в основном амин и не обнаруживаются даже следы индола. При применении катализатора окись хрома на окиси алюминия, полученного совместным осаждением, также идет главным образом реакция восстановления в амин, но при этом обнаружены следы индола (качественный анализ). Только опыты с катализатором, полученным методом пропитки, дали положительные результаты. Лучшие результаты достигнуты на алюмосиликатном катализаторе крекинга нефти, пропитанном хромовым ангидридом и промотированном КОН.

В наших опытах выход индола достигает только 13,4%, в то время как по данным Грэшама, Брунера и Ганча выход доходил до 30—32%. Однако мы полагаем, что данные нашей работы представляют не меньший интерес, так как в качестве исходного продукта нами использован нитроэтилбензол и, кроме того, индол выделялся нами из катализата в виде пикрата по методу, рекомендованному Гэссом, в то время как указанные выше авторы выделяют индол только перегонкой с водяным па-

* В выполнении экспериментальной работы участвовали Г. К. Хлыбова, Т. А. Войцеховская и Р. Н. Благодырь.

ром. При повторении опытов Ганча с *о*-аминоэтилбензолом над хромово-медным на угле катализаторе нам удалось получить выход лишь 23%, считая (как это указывалось авторами) на масло, полученное после перегонки с водяным паром. При выделении индола в виде пикрата выход снижался до 15%.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора $Cr_2O_3/Al_2O_3 \cdot K_2O$. Гидроокись алюминия получалась осаждением водного раствора азотнокислого алюминия раствором аммиака. Прокаленная при 750° окись алюминия активировалась в токе водорода при 900°, и полученный носитель обрабатывался раствором хромового ангидрида (12%) и раствором КОН (1,14% от веса окиси алюминия). Перед употреблением катализатор нагревался в токе водорода при 550° в течение 3 час. После каждого опыта катализатор регенерировался в течение 1½ час. в токе воздуха, пропускаемого со скоростью 30 литров в час при 500—550°.

Таблица 1

Зависимость выхода индола от катализатора. Температура 550°

Катализатор	Скорость пропускания в час		Выход индола в %
	нитросоед., мл	водород, л	
Cr_2O_3/Al_2O_3 (совместное осаждение)	12	3	Следы
Cr_2O_3/Al_2O_3 (пропитка)	12	3	0,7
Cr_2O_3/Al_2O_3 + КОН (обработ. H_2 при 900°)	24	3	5,8
Cr_2O_3 на алюмосиликатном катализаторе + КОН	24	3	5,6

Приготовление катализатора $Cr_2O_3/Al_2O_3 \cdot K_2OSi$. В качестве носителя брался стандартный алюмосиликатный катализатор, употребляемый в промышленности для крекинга нефти. Готовый носитель пропитывался раствором хромового ангидрида (ангидрида 12% от веса носителя), высушивался, пропитывался раствором КОН и опять высушивался. Катализатор активировался в токе водорода при 450° в течение 1½ час. Аналогично получался катализатор с применением в качестве носителя использованного в промышленности алюмосиликатного катализатора.

Таблица 2

Зависимость выхода индола от количества промотора. Катализатор Cr_2O_3 на отработанном алюмосиликатном катализаторе. Температура 550°

Количество промотора в %	Скорость пропускания в час		Выход индола в %
	нитросоед., мл	водород, л	
0,14	24	3	5,24
1,14	24	3	12,50
1,70	24	3	8,20

Методика эксперимента. Опыты проводились по проточному методу в газовой фазе. Полученный катализатор обрабатывался двумя способами.

I. Катализат экстрагировался бензолом, бензол отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Из фракции, кипящей при 110—120° и 4 мм, индол выделялся в виде пикрата добавлением бензольного раствора пикриновой кислоты. Пикрат представлял собой темнокрасные игольчатые кристаллы с т. пл. 169°.

II. Катализат обрабатывался слабым раствором соляной кислоты до кислой реакции на лакмус и подвергался перегонке с водяным паром.

Дестиллат экстрагировался эфиром, и полученное после отгонки эфира масло переводилось в пикрат.

Результаты опытов сведены в табл. 1—4.

Из табл. 3 видно, что оптимальная температура опыта для циклизации 550°. При проведении же опытов в атмосфере азота без водорода оптимальная температура 600°.

Таблица 3

Зависимость выхода индола от температуры. Катализатор Cr_2O_3/Al_2O_3+KOH, обработанный H_2 при 900°

Т-ра в °С	Скорость пропускания в час		Выход индола в %
	нитросоед., мл	водород, л	
550	24	6,0	5,05
600	24	6,0	4,18
550	36	4,5	2,90
600	36	4,5	1,79

Таблица 4

Зависимость выхода индола от изменения молекулярного отношения паров *о*-нитроэтилбензола и водорода. Катализатор $Cr_2O_3/Al_2O_3+K_2O$. Температура 550°

Скорость пропускания в час		Выход индола в %
нитро соед., мл	водород, л	
24,0	3,0	5,80
24,0	6,0	5,00
24,0	12,0	3,25
12,5	4,5	2,90

Из табл. 4 видно, что оптимальный выход индола получается при молекулярном отношении *о*-нитроэтилбензола к водороду 1 : 1. При увеличении скорости пропускания *о*-нитроэтилбензола до 36 мл в час выход снижается до 2,9% (вместо 5,8% полученных при пропускании 24 мл в час).

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
14 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Шорыгин, К. С. Полякова, Сборн. синтезов душистых веществ, 3939, стр. 130. [2] Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, **79** (1945). [3] Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937). [4] Б. А. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936). [5] W. Gresham, W. Bruner, Ам. патент 2409676, 22; Chem. Abstr., **1**, 998, 1946 (1947). [7] R. Moor, B. Greensfelder, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2008 (1947). [7] C. Hansch, D. Grosby, M. Sadoski, L. Parcival, J. Am. Chem. Soc., **73**, 704 (1951).