Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ХИМИЯ

М. А. ПОПОВ и член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТИЛАМИНА

До настоящего времени для получения циклопентиламина и его N-замещенных предложены некаталитические способы синтеза. С этой целью производят восстановление оксима циклопентанона или действуют аминами на бромистый циклопентил. Кост и Швехгеймер ([1]) получали циклопентиламины по методу Лейкарта ([2]) с выходом до 78,5% от теоретического. Таким же путем они синтезировали метилдициклопентиламин и циклопентиланилин. Авторы отмечают образование в условиях этого синтеза большого количества смолы.

При каталитическом аминировании кетонов различного строения нами было установлено ([3]), что в присутствии платинированного силикагеля циклопентанон, даже при сравнительно невысоких температурах (150—170°), дает незначительный выход аминов (10—11%) вследствие идущих в этих условиях реакций глубокой конденсации и процессов осмоления.

Учитывая преимущества каталитического метода синтеза, в настоящей работе мы поставили цель осуществить получение циклопентиламина с высоким выходом путем восстановительного аминирования в паровой фазе на подходящем катализаторе при обыкновенном давлении.

Так как обильное образование смолы является при каталитическом аминировании циклопентанона результатом действия платинированного силикагеля, применявшегося нами ранее в качестве катализатора, то необходимо было найти другой катализатор, который не имел бы этого отрицательного качества. Учитывая, что катализатор должен обладать восстановительным и аминирующим действием, нами было исследовано каталитическое действие никеля на пемзе и никеля на активной окиси алюминия. Как показали опыты, выбор этих катализаторов оказался удачным. В особенности хорошие результаты получены при применении восстановленного никеля, отложенного на активной окиси алюминия.

Экспериментальная часть

Никель на пемзе получался пропитыванием кусочков пемзы раствором азотнокислого никеля, просушиванием, прокаливанием и восстановлением водородом при 350° в каталитической трубке. Он содержал 26,6% мелкодисперсного никеля.

Никель на активной окиси алюминия приготовлялся таким же способом. Он содержал 15% никеля.

Взятый для опытов аминирования циклопентанон имел т. кип. 128—129° (748 мм), d_4^{20} 0,9484 и n_D^{20} 1,4375. В литературе для этого кетона дается т. кип. 129°, d_4^{20} 0,9480 и n_D^{20} 1,4366 ([4]).

Восстановительное аминирование циклопентанона проводилось путем пропускания дозированной смеси его паров, аммиака и водорода через кварцевую трубку, содержащую 80 мл катализатора. Объемная скорость проведения кетона составляла 0,2. Аммиак и водород брались

в избытке. Продолжительность каждого опыта составляла 30 мин. Продукты реакции поступали в приемник, охлаждаемый льдом.

В полученных конденсатах после их просушивания твердым едким кали определялось общее количество аминного азота по методу Франсуа ([5]). Производилось также выделение составных частей конденсата и определение их физических свойств. Выделенные амины подвергались элементарному анализу.

Таблица 1

Восстановительное аминирование циклопентанона. Взято в реакцию: циклопентанона 7,5 г, аммиака 5,4 г, водрода 3,2 л

№ опыта	Катализатор	Т-ра в °С	Получено сух. конденсата в г	Содерж. азота аминов в %
1	Никель на пемзе . . .	150	5,9	4,6
2		170	6,7	4,4
3		200	6,7	4,3
4		230	4,1	3,6
5		260	3,2	3,1
6	Никель на окиси алюминия	150	1,4	12,5
7		170	5,5	10,5
8		200	4,2	5,8
9—1		150	2,3	13,0
9—3		150	6,2	12,1
9—5		150	6,7	12,3
9—7		150	7,5	12,2
9—9		150	6,8	12,2
9—11		150	7,1	12,4
9—13		150	6,8	12,3
9—15		150	7,4	12,0
9—17		150	7,2	12,2
9—19		150	7,3	12,2

В табл. 1 даны сведения об условиях опытов и полученных результатах восстановительного аминирования циклопентанона.

Первые 5 опытов выполнены при температурах 150—260° с применением в качестве катализатора восстановленного никеля на пемзе. Содержание аминного азота в конденсатах этих опытов не превышало 4,6% и с повышением температуры снизилось до 3,1%.

Следующие 3 опыта (№№ 6—8) проведены в присутствии восстановленного никеля, отложенного на окиси алюминия. В этом случае при 150° получен конденсат, содержавший до 12,5% аминного азота. При повышении температуры до 200° количество аминного азота в конденсате упало до 5,8% вследствие покрытия смолистыми веществами активных центров катализатора.

Опыт № 9 продолжался 9,5 час. с целью выяснения продолжительности действия свежеприготовленного никель-глиноземного катализатора. Отбор конденсата и запись всех показателей в этом случае производились через каждые полчаса. Содержание аминного азота определялось в 1-й, 3-й, 5-й и т. д. порциях конденсата, что показано в табл. 1.

Для выделения составных частей и их исследования было взято 110 г сухого соединенного конденсата опыта № 9, содержавшего 11,3% аминного азота. После подкисления разбавленной соляной кислотой всплывший слой неаминов был отделен. Нижний слой, в котором находились солянокислые соли аминов, подвергался частичной перегонке до полного удаления оставшихся в растворе неаминов. Дестиллат просушивался поташом. Обе порции неаминов были соединены вместе, просушены и разогнаны при 748 мм. При этом было получено: I фракция 110—128° 0,7 г; II фракция 128—130° 5,1 г, d_4^{20} 0,9483, n_D^{20} 1,4372; III фракция 130—226° 2,6 г; остаток 3,7 г.

Судя по свойствам, II фракция представляла собой не вступивший в реакцию циклопентанон.

Оставшийся в колбе раствор хлористоводородных солей аминов обрабатывался твердым едким кали. Всплывший слой аминов был от-

делен. Из нижнего слоя небольшое количество оставшихся в растворе аминов было выделено отгонкой и обработкой едким кали. Все количество аминов после просушивания едким кали, а затем металлическим натрием было разогнано при 752 мм. В результате было получено: I фракция 106 — 107° 58,4 г, d_4^{20} 0,8687, n_D^{20} 1,4518; II фракция 107 — 200° 3,3 г; III фракция 210 — 212° 11,5 г, d_4^{20} 0,9447, n_D^{20} 1,4880; смолистый остаток 3,5 г. В литературе для циклопентиламина приведены т. кип. 108 — 109° (767 мм), d_4^{20} 0,8689, n_D^{20} 1,4515 (1).

При элементарном анализе I фракции

Найдено %: C 70,61; H 13,24; N 16,31
$C_5H_{11}N$. Вычислено %: C 70,51; H 13,30; N 16,33

При элементарном анализе III фракции

Найдено %: C 78,15; H 12,59; N 9,03
$C_{10}H_{19}N$. Вычислено %: C 78,35; H 12,50; N 9,15

По литературным данным для дициклопентиламина т. кип. 209 — 211° (767 мм); d_4^{20} 0,9448, n_D^{20} 1,4882 (1).

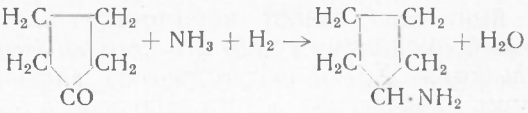
На основании приведенных данных следует считать, что I фракция представляет собой циклопентиламин, а III фракция является дициклопентиламином.

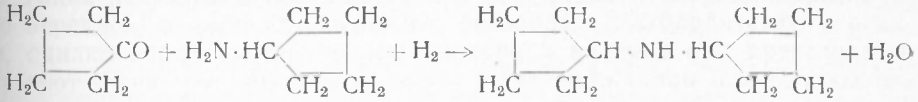
Обсуждение результатов

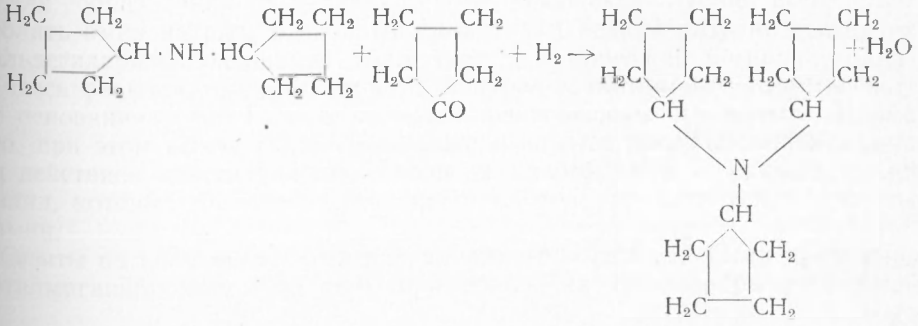
Опыты показали, что восстановленный никель, отложенный на окиси алюминия, является хорошим катализатором для аминирования циклопентанона. Выход аминов составляет 66,6 %, считая на вошедший в реакцию циклопентанон. При этом образуется преимущественно циклопентиламин (55,6 %) и в небольшом количестве дициклопентиламин (11,0 %). Присутствия трициклопентиламина нами не обнаружено.

Оптимальной температурой реакции является 150°. В этих условиях катализатор не теряет своей активности по крайней мере в течение 9,5 час. Повышение температуры сверх указанной ведет к образованию смолистых продуктов, вследствие чего активность катализатора падает, и поэтому уменьшается выход аминов.

Реакции восстановительного аминирования циклопентанона могут быть выражены следующими уравнениями:

1. 

2. 

3. 

Выполненные опыты показали, что в принятых нами условиях реакция аминирования кетона проходит, главным образом, по первому уравнению и в незначительной степени по второму. По третьему уравнению аминирование циклопентанона практически не протекает.

Таким образом, нами найдены катализатор — никель на окиси алюминия (15%) и условия для парофазного аминирования циклопентанона в циклопентиламин с выходом 55,6% от теоретического. При этом в его присутствии образуется небольшое количество дициклопентиламина (11,0%). Этот катализатор не теряет своей активности продолжительное время.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Кост, Г. А. Швехгеймер, Вестн. МГУ, № 9, 51 (1950). [2] R. Leuckart, Ber., 18, 2341 (1885); R. Leuckart, E. Bach, Ber., 19, 2128 (1886); 20, 104 (1887); R. Leuckart, H. Janssen, Ber., 22, 1409 (1889); R. Leuckart, H. Lampe, Ber., 22, 1851 (1889). [3] М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, О. Л. Барановская, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 91 (1953). [4] O. Wallach, Lieb. Ann., 353, 331 (1907). [5] M. François, C. R., 144, 859 (1907).