

П. А. Мекш, А. А. Андерсон, М. Шиманска

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НАД ХРОМИТОМ МЕДИ

С целью синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений исследовано превращение 1,2-диаминопропана, 1-амино-2-пропанола, 1-амино-2-этанола и *N*-(β -аминоэтил)-1,2-диаминоэтана над хромитом меди в парогазовой фазе. 1,2-Диаминопропан при 240...360 °С образует главным образом метил- и 2,5-диметилпипразин, в то время как основным направлением превращения 1-амино-2-пропанола является его дегидратация с образованием 1-аминоэтил-2-метилазиридина (селективность процесса до 78%). Основным циклическим продуктом дегидратации 1-амино-2-этанола оказывается пипразин, а из *N*-(β -аминоэтил)-1,2-диаминоэтана наряду с ним образуется также пиперазин.

Каталитическая дегидратация аминоспиртов и деаминирование полиаминов является удобным способом синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений, в частности пипразиновых оснований и других 1,4-диазинов [1]. Так, дегидратация 1-амино-2-пропанола в потоке водорода над хромитом меди, промотированным кальцием, приводит к селективному образованию 2,5-диметилпипразина [2]. В восстанавливающей среде в начальной стадии процесса получают также и значительные количества 2,5-диметилпиперазина. Целью настоящей работы явилось изучение превращения 1-амино-2-пропанола, а для сравнения и некоторых других полифункциональных аминов — 1,2-диаминопропана, 1-амино-2-этанола и диэтилентриамина (*N*-(β -аминоэтил)-1,2-диаминоэтана) — над этим же катализатором, но в отсутствие восстанавливающей среды.

Состав продуктов превращения 1-амино-2-пропанола над медно-хромовым катализатором, промотированным кальцием, в потоке воздуха в зависимости от температуры проведения процесса отражен на рис.1. Ход

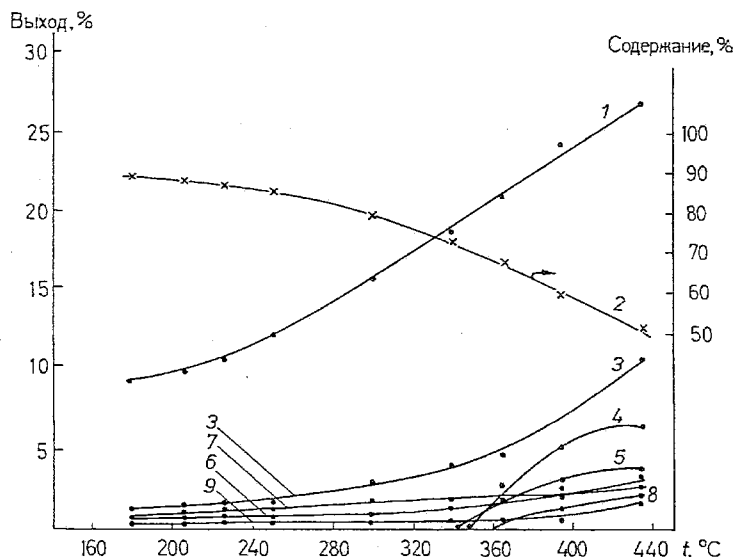
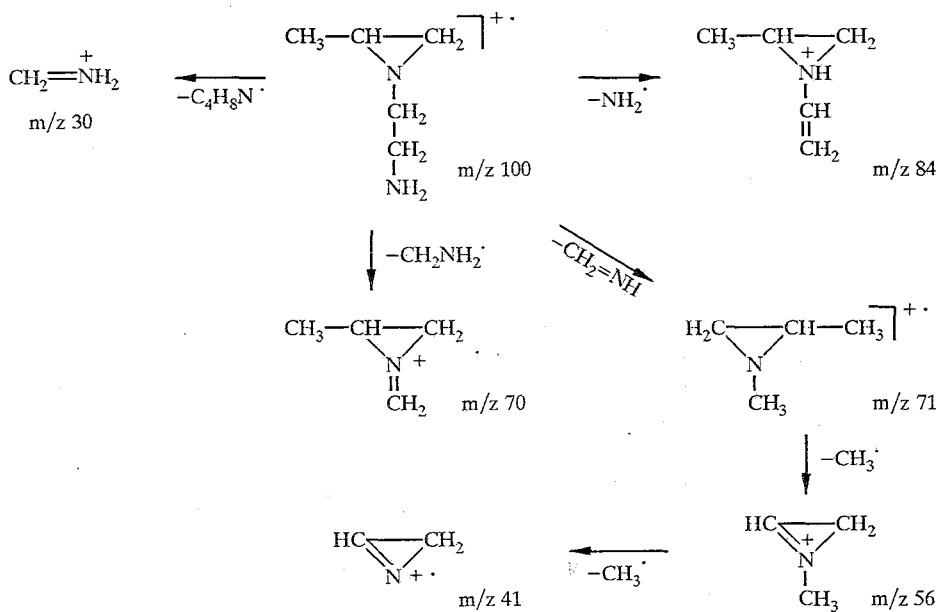


Рис. 1. Зависимость выходов продуктов превращения 1-амино-2-пропанола над $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ от температуры проведения реакции: 1 — 1-аминоэтил-2-метилазиридин; 2 — 1-амино-2-пропанол; 3 — этанол; 4 — метиламин; 5 — 2,3,5-триметилпипразин; 6 — метанол; 7 — 2,5-диметилпипразин; 8 — 2,5-диметил-3-этилпипразин; 9 — метилпипразин. Время контакта 2 с

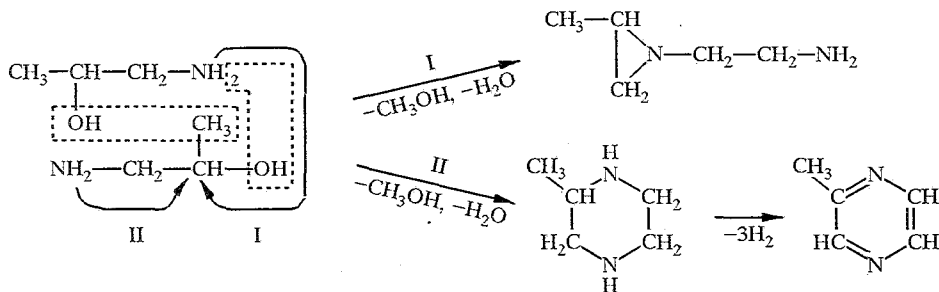
процесса значительно отличается от протекания реакции в присутствии водорода [2]. Вопреки ожидаемому, пиперазиновые основания образуются в сравнительно небольших количествах, пиперазины не формируются вообще, увеличен выход низкомолекулярных продуктов реакции (метанол, метиламин, этанол, изопропанол).

Основным продуктом реакции является соединение ($C_5H_{12}N_2$, молекулярная масса 100), состав которого, по данным масс-спектрологии, ближе всего соответствует 1-аминоэтил-2-метилазиридину. На основании установленных m/z осколков предложены следующие возможные пути фрагментации этого вещества:



Упомянутое соединение оказывается неустойчивым и претерпевает дальнейшие превращения в процессе выделения. Возможно, поэтому его синтез в литературе до сих пор не описан, хотя вообще получение азиридина и его производных при мономолекулярной циклодегидратации аминспиртов широко известно (список литературы по синтезу азиридина из 1-амино-2-этанола над окисными катализаторами см. в [3]).

Образование 1-аминоэтил-2-метилазиридина является следствием бимолекулярной реакции, предположительно протекающей по схеме:

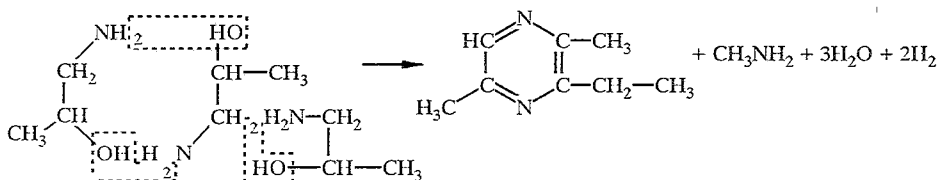


Второй возможный механизм реакции — интрамолекулярная дегидратация 1-амино-2-пропанола в 2-метилазиридин с последующим алкилированием им второй молекулы аминспирта (алкилирующая способность азиридина и его производных хорошо известна [4]) представляется менее вероятным,

так как возможный промежуточный продукт процесса — 2-метилазиридин — в реакционных смесях не детектирован.

Формирование метилпиразина наблюдается параллельно превращению исходного аминок спирта в 1-аминоэтил-2-метилазиридин, но в значительно меньших количествах; возрастание выходов 1-аминоэтил-2-метилазиридина при температурах свыше 320 °С соответствует росту количеств выделяющегося метанола (рис. 1). Начиная с 340 °С наблюдается образование и более сложных алкилпроизводных пиразина — триметил- и 2,5-диметил-3-этилпиразина, выходы этих продуктов увеличиваются с повышением температуры процесса.

Формирование 2,5-диметил-3-этилпиразина можно представить как тримолекулярную конденсацию с выделением воды и метиламина:



Метиламин начинает выделяться также при 350...360 °С; процесс протекает параллельно образованию 2,5-диметил-3-этилпиразина. Последовательному осуществлению процесса (циклодегидратация 1-амино-2-пропанола в 2,5-диметилпиразин с последующей конденсацией с выделением метиламина) противоречит наблюдаемая зависимость выхода продуктов реакции от времени контакта (рис. 2). При увеличении времени контакта неустойчивыми оказываются именно более сложные молекулы 2,3,5-триметил- и 2,5-диметил-3-этилпиразина, в то время как выход 2,5-диметилпиразина с повышением времени контакта изменяется сравнительно мало.

Селективность образования гетероциклических оснований из 1-амино-2-пропанола отражена в табл. 1. Наиболее селективным процессом является формирование 1-аминоэтил-2-метилазиридина — при 180...220 °С селективность достигает 76...79%. Кривая селективности образования 2,5-диметилпиразина проходит через максимум при 205 °С; при температурах выше 360 °С селективность процесса имеет тенденцию стабилизироваться.

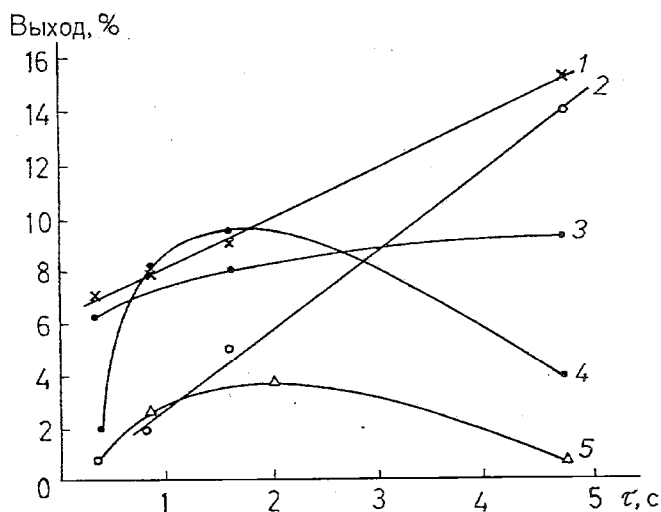


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов превращения 1-амино-2-пропанола над $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ при 420 °С от времени контакта: 1 — 1-аминоэтил-2-метилазиридин; 2 — этанол; 3 — 2,5-диметилпиразин; 4 — 2,5-диметил-3-этилпиразин; 5 — 2,3,5-триметилпиразин

Таблица 1

Селективность превращения полифункциональных аминов над $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$

Исходное вещество	T, °C	Конверсия, %	Селективность образования (%)							
			1-аминоэтил-2-метилазиридин	пиперазин	пиразин	метилпиразин	2,5-диметилпиразин	триметилпиразин	2,5-диметил-3-этилпиразин	1,2-диаминоэтан
1-Амино-2-этанол	220	11,8	—	—	10,2	—	—	—	—	—
	270	12,5	—	—	29,4	—	—	—	—	—
	320	16,4	—	—	31,4	—	—	—	—	—
	360	24,5	—	—	18,5	—	—	—	—	—
1-Амино-2-пропанол	180	11,7	78,6	—	< 1	6,0	6,0	—	—	—
	205	12,5	77,3	—	< 1	3,3	16,8	—	—	—
	225	13,6	75,8	—	< 1	2,0	10,6	—	—	—
	250	15,8	74,5	—	< 1	1,5	12,1	—	—	—
	300	21,8	70,2	—	< 1	1,5	6,5	—	—	—
	340	27,8	66,3	—	< 1	1,5	6,2	1,5	—	—
	365	33,7	62,1	—	< 1	2,1	7,3	5,6	5,2	—
	395	42,3	56,8	—	< 1	5,2	6,1	5,7	4,0	—
435	49,6	52,9	—	< 1	3,4	4,0	6,3	4,6	—	
1-Амино-2-пропанол*	210	4,8	18,0	—	—	—	47,0	2,5	13,0	—
	230	8,7	16,0	—	—	—	40,0	2,0	14,1	—
	250	21,7	15,0	—	1,0	—	20,5	18,0	24,0	—
	320	29,2	17,1	—	1,6	—	18,2	17,0	28,0	—
1,2-Диаминопропан	245	15,8	—	—	—	48,6	5,7	—	—	—
	320	23,0	—	—	—	32,7	31,8	—	—	—
	360	27,3	—	—	—	28,6	18,2	—	—	—
	410	46,5	—	—	—	13,7	14,1	—	—	—
	465	59,8	—	—	—	9,6	4,4	—	—	—
500	80,6	—	—	—	4,8	2,3	—	—	—	
Диэтилен-триамин	160	37,0	—	6,1	1,2	—	—	—	—	28,3
	230	50,5	—	4,1	9,3	—	—	—	—	27,6
	270	51,2	—	8,0	17,5	—	—	—	—	33,9
	330	72,0	—	4,3	9,7	—	—	—	—	29,1
	370	78,6	—	2,4	14,0	—	—	—	—	22,6

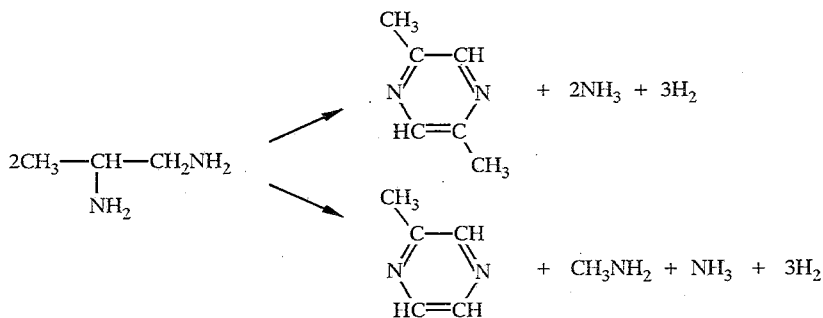
* На свежеприготовленном катализаторе.

Серия опытов проведена на свежеприготовленном катализаторе. На нем ход процесса существенно отличается по сравнению с наблюдаемым на приработанном катализаторе (табл. 1). На начальных стадиях процесса (при температурах 200...230 °C) основным направлением реакции является дегидратация 1-амино-2-пропанола в 2,5-диметилпиразин — селективность его образования в три раза выше достигнутой на приработанном катализаторе. Наряду с этим на свежеприготовленном контакте, содержащем больше окисленных активных центров, доминируют более глубокие превращения, приводящие к существенному повышению выходов триметил- и 2,5-диметил-3-этилпиразина в то время как неустойчивый и реакционно-способный 1-аминоэтил-2-метилазиридин получен в меньших количествах.

Превращение 1-амино-2-этанола над хромитом меди в окислительном режиме протекает весьма неселективно — небольшая молекула претерпевает и дегидратацию, и деаминирование, и дегидрирование, и гидрогенолиз. Образуются в основном летучие продукты — метил- и этиламини, метанол;

из циклических продуктов получен только пиразин с выходом до 5% (табл. 1). Продукта мономолекулярной деаминоциклизации — азиридина — в катализаторах обнаружить не удалось.

Изучено также превращение 1,2-диаминопропана и N-(β-аминоэтил)-1,2-диаминоэтана над хромитом меди. Состав катализаторов, полученных на начальной стадии процесса (рис. 3, табл. 1), наводит на мысль, что 1,2-диаминопропан преимущественно превращается по двум направлениям — протекает его бимолекулярная дегидродеаминоциклизация в 2,5-диметилпиразин и метилпиразин:



При 320...400 °С выходы продуктов обеих реакций практически равны, причем кривая селективности образования 2,5-диметилпиразина имеет максимум при 320 °С. Выше 400 °С в основном происходит деструкция молекулы диамина, приводящая к увеличению количества выделяющегося метиламина. Свидетельством протекания реакции по разным механизмам при 320...400 °С и выше 400 °С является различная крутизна кривой конверсии 1,2-диаминопропана в этих интервалах температур (рис. 3). В отличие от процесса, протекающего в восстановительном режиме и характеризующегося образованием значительных количеств (до 37%)

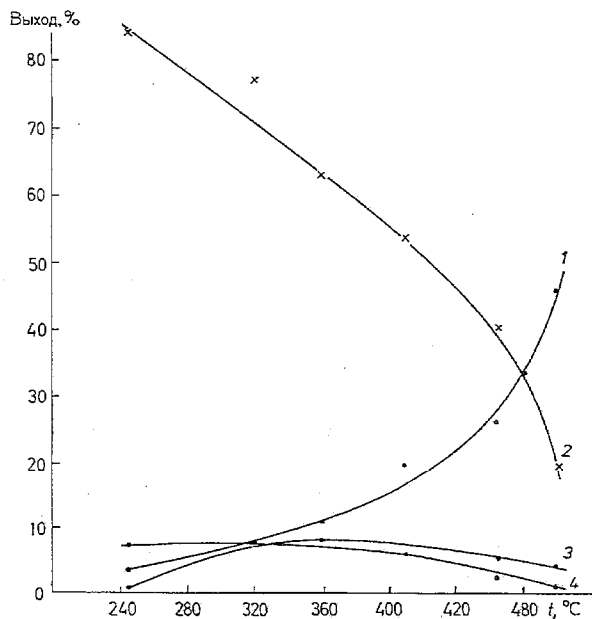


Рис. 3. Зависимость выходов продуктов превращения 1,2-диаминопропана над $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ от температуры проведения реакции: 1 — метиламин; 2 — 1,2-диаминопропан; 3 — метилпиразин; 4 — 2,5-диметилпиразин. Время контакта 2 с

2,5-диметилпиперазина, в реакции, осуществленной в потоке воздуха, получают только продукты дегидродеаминоциклизации. Не наблюдается также формирования триметил- и диметилэтилпиразинов, характерного для процесса превращения 1-амино-2-пропанола при повышенных температурах.

Таким образом, в окислительном режиме хромит меди способствует более глубокому превращению 1-амино-2-пропанола и 1,2-диаминопропана по сравнению с процессом, протекающим в присутствии водорода. Если в восстанавливающей среде и на восстановленном катализаторе почти исключительно реализуется бимолекулярная дегидра(деамино)циклизация с дегидрированием до 2,5-диметилпиразина, то в окислительной среде на окисленном контакте помимо этого процесса уже на его начальных стадиях (при сравнительно низких температурах) происходит циклоконденсация с выделением воды (аммиака) и метанола (метиламина) соответственно и дегидрирование в метилпиразин, а в случае 1-амино-2-пропанола — и без дегидрирования с образованием 1-аминоэтил-2-метилазиридина.

Для окисленной формы медно-хромового катализатора характерна способность вызвать более сложные превращения 1-амино-2-пропанола, затрагивающие атомы водорода метиленовых групп и приводящие к образованию триметил- и 2,5-диметил-3-этилпиразинов. При этом, чем больше окисленных центров на поверхности (свежеприготовленный катализатор), тем выше удельный вес таких процессов, в то время как на восстановленном контакте в потоке водорода они не имеют места вообще.

В целях сравнения исследовано превращение диэтилентриамина, строение молекулы которого предположительно допускает формирование пиразина и пиперазина в результате простой мономолекулярной реакции деаминарования. Как следует из данных табл. 1 и рис. 4, циклизация диэтилентриамина действительно имеет место, однако этот процесс

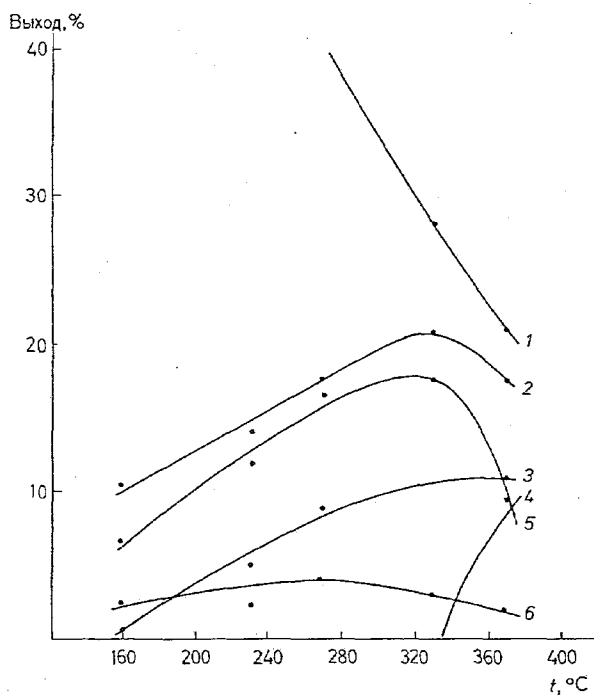


Рис. 4. Зависимость выходов продуктов превращения диэтилентриамина над $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ от температуры проведения реакции: 1 — диэтилентриамин; 2 — 1,2-диаминоэтан; 3 — пиразин; 4 — этиламин; 5 — метиламин; 6 — пиперазин. Время контакта 2 с.

сопровождается сопряженными реакциями предположительно двух видов: 1) деаминирование-аммонолиз и 2) дегидрирование-гидрогенолиз. В результате реакций первой пары кроме пиперазина образуется 1,2-диаминоэтан, а в результате второй пары — пиразин и метиламин, 1,2-диаминоэтан и этиламин. Ход кривых зависимости выходов продуктов конверсии диэтилентриамина от температуры проведения процесса позволяет думать о преимущественном протекании реакций второго типа — образование 1,2-диаминоэтана и метиламина идет почти параллельно формированию пиразина. При температурах выше 330 °С гидрогенолиз диэтилентриамина идет с образованием этиламина. Селективность образования пиразина, пиперазина и 1,2-диаминоэтана максимальна при одной и той же температуре (270 °С).

Достигнутая сравнительно высокая селективность окисленной формы медно-хромового катализатора относительно образования таких довольно труднодоступных веществ, как 1-аминоэтил-2-метилазиридин и 2,5-диметил-3-этилпиразин, представляет определенный интерес как в теоретическом, так и в практическом аспекте, однако выявление оптимальных условий выделения этих продуктов из реакционной смеси требует дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на проточной лабораторной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора (толщина слоя 10 мм). Медно-хромовый катализатор ГИПХ-105, промотированный CaCrO_4 , зернением 0,8...1,0 мм в количестве 3 мл помещали в трубчатый реактор из нержавеющей стали диаметром 18 мм. Катализатор активировали в потоке воздуха (100 мл/мин) при 400 °С 4 ч. После активации температуру в реакторе доводили до начальной для серии опытов и, не прекращая подачу воздуха, дозировали в испаритель реактора исходное вещество со скоростью 20 мл/ч при помощи поршневого насоса. В опытах со свежеприготовленным катализатором через 5 мин подачу исходного вещества прекращали, устанавливали следующую рабочую температуру и возобновляли подачу сырья. В опытах с так называемым "приработанным" катализатором отбор катализаторов для анализа начинали после 20 минут работы при начальной температуре. Продукты реакции конденсировали при -70 °С.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе Биохром-1. Использовали колонку 3 м × 0,4 см с апиезоном L 25% на хроматоне N-AW-DMCS (40...60 меш). Анализ осуществлялся в режиме программирования температуры от 80 до 200 °С (скорость подъема 4 °С/мин); детектор — катарометр. Количественный анализ катализаторов проводили методом внешнего стандарта (2,5-диметилпиразин), качественный — безэталоным методом с использо-

Т а б л и ц а 2

Характеристики масс-спектров некоторых синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Значения m/z (относительная интенсивность в %)
1-Амино-этил-2-метил-азиридин	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$	100 (45), 84 (10), 72 (5), 71 (38), 70 (100), 59 (10), 56 (15), 55 (8), 45 (5), 42 (13), 41 (18), 30 (12)
2,5-Диметил-пиразин	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	108 (100), 81 (10), 42 (45), 40 (17), 28 (5)
2,3,5-Триметил-пиразин	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	122 (100), 81 (10), 66 (5), 54 (10), 42 (60), 39 (10), 28 (5)
2,5-Диметил-3-этил-пиразин	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	135 (100), 121 (8), 108 (20), 80 (5), 67 (5), 56 (5), 56 (10) 53 (7), 42 (28), 38 (17), 28 (5)

ванием системы индексов удерживания Ковача и методом хромато-масс-спектрометрии (прибор Kratos MS-25, ионизирующее напряжение 70 эВ).

Авторы выражают благодарность доктору химии И. Б. Мажейка за помощь в интерпретации масс-спектров полученных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шиманская М. В., Оишс Я. Ф., Андерсон А. А. // ХГС. — 1983. — № 12. — С. 1587.
2. Мекш П. А., Андерсон А. А., Стоккус В. В., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. Сер.хим. — 1990. — № 3. — С. 302.
3. Андерсон А. А., Симонян С. П., Шиманская М. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1324.
4. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Химия этиленимина. — М.: Наука, 1966. — 256 с.

*Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006*

Поступило в редакцию 16.06.94