

М. А. Ряшенцева

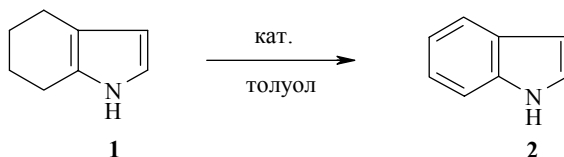
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНДОЛА ИЗ ТЕТРАГИДРОИНДОЛА
НА Pd- И Cr-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

4,5,6,7-Тетрагидроиндол в присутствии нанесенных на γ - Al_2O_3 или сибунит Pd- и Cr-содержащих катализаторов превращается в индол. На сульфидированном 0.15–0.5% Pd/ γ - Al_2O_3 -катализаторе при 360 °С и на катализаторах, содержащих 5% Cr_2O_3 , 5% La_2O_3 (или 5% "полирита"), 1% K_2O /89% γ - Al_2O_3 , при 475–480 °С получают индол с количественным выходом.

Ключевые слова: индол, нанесенные палладийсодержащие и оксидные хром-, лантан-, "полирит"-, калийсодержащие катализаторы, 4,5,6,7-тетрагидроиндол, толуол, дегидрирование, носители: γ - Al_2O_3 , сибунит.

Ранее [1] были изучены превращения 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола и его смеси с 4,5,6,7-тетрагидроиндолом (**1**) в бензоле или толуоле на нанесенных Pd- и Cr-содержащих катализаторах. На 1 и 1.5% Pd/ γ - Al_2O_3 -катализаторах, обработанных сероводородом, образуются 1-этилтетрагидроиндол, 2-этилиндол и индол **2**, выход индола 7% (300 °С, объемная скорость подачи $V_{\text{мас}} = 0.9 \text{ ч}^{-1}$, длительность опыта $\tau = 20$ мин). На Cr-оксидном катализаторе (500–525 °С, $V = 0.3$ – 1.5 ч^{-1} , $\tau = 30$ мин) в основном образуется индол **2** с выходом 80%. С целью разработки способа получения чистого индола нами изучено дегидрирование тетрагидроиндола **1**. Соединение **1** является доступным и получается по реакции Трофимова [2, 3] из циклогексаноноксима и ацетилена.

В настоящей работе изучены превращения тетрагидроиндола **1** на Pd- и Cr-содержащих нанесенных на носитель катализаторах и найдены оптимальные условия каталитического синтеза индола **2** дегидрированием соединения **1** в толуоле на разработанных сульфидированных катализаторах, содержащих 0.15, 0.25 и 0.5% Pd на γ - Al_2O_3 , и промышленном образце – 0.15% Pd на сибуните (углеродный носитель). Катализатор состава 0.15% Pd, 99.85% γ - Al_2O_3 , обработанный H_2S , проработал 8 ч в периодическом режиме (опыт, нагрев в токе водорода в разные дни), не снижая своей высокой активности. Аналогичный катализатор на сибуните обладает такой же активностью, но уступает ему в стабильности.



Превращения тетрагидроиндола **1** в толуоле на Pd- и Cr-содержащих катализаторах

Состав катализаторов, мас. %	Содержание толуола, мас. %	Условия опыта*			Выход жидкого катализата, мас. %	Состав катализата, мас. %	
		T, °C	$V_{\text{мас}}^{\text{ч}^{-1}}$	τ , мин		1	2
0.15% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , обработан H ₂ S	84.4	300	0.5	30	100	14.2	85.8
	84.4	355	0.5	20	100	1.7	98.3
	86.7	360	0.5	38	98		100
	86.8	360	0.47	39	100		100
	82.8	360	0.6	30	97.9		100
	85.0	360	0.5	30	99.1		100
0.25% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , обработан H ₂ S	85.5	350	0.5	30	97.5		100
	85.5	370	0.5	20	100		100
	82.3	300	0.6	30	100		100
		350	0.6	25	100		100
	79.2	375	0.7	30	100		100
		400	0.5	25	100		100
0.5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , обработан H ₂ S	79.5	370	1.0	30	97.5		100
		400	1.4	30	87.2		100
0.15% Pd/сибунит	84.4	300	0.5	30	100	14.2	85.8
	84.4	355	0.5	20	100	1.66	98.3
	86.7	360	0.5	38	98.0		100
	86.8	360	0.47	39	100		100
	82.8	360	0.6	30	97.9		100
	85.0	360	0.5	30	99.1		100
5% Cr ₂ O ₃ , 5% La ₂ O ₃ , 1% K ₂ O, 89% γ -Al ₂ O ₃	83.0	474	0.3	45	90.0		100
	83.0	473	0.3	35	89.4	сл.	100
	83.0	477	0.3	47	91.7	сл.	100
	83.2	480	0.3	49	94.0		
	84.0	480	0.25	37	91.0	1.1	98.9
5% Cr ₂ O ₃ , 5% "полирит", 1% K ₂ O, 89% γ -Al ₂ O ₃	79.6	475	0.36	26	95.9		100
	83.5	476	0.3	26	89.7	2.9	97.1
	83.6	483	0.3	30	99.2	3.0	97.0

* Скорость подачи водорода 2.6 л/ч.

Показано, что активность катализаторов снижается при температуре >380 °C, при перегреве до 600 °C активность катализатора снижается в два раза. На катализаторе состава: 0.25% Pd, 99.75% γ -Al₂O₃, H₂S (350 °C, $V = 0.5-0.6 \text{ ч}^{-1}$) и Cr-оксидном катализаторе состава: 5% Cr₂O₃, 5% La₂O₃ (или 5% "полирит": 27% CeO₂, 1.3% La₂O₃, 0.75% Nd₂O₃, 0.25% Pr₂O₃), 1% K₂O, 89% γ -Al₂O₃, полученном по [6], (475–480 °C, $V = 0.3-0.4 \text{ ч}^{-1}$) тетрагидроиндол **1** (14% раствор в толуоле) превращается в индол **2** с выходом ~100%.

Таким образом, найдены эффективные Pd- и Cr-содержащие катализаторы на носителях и условия синтеза индола **2** реакцией дегидрирования тетрагидроиндола **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован тетрагидроиндол **1**, предоставленный Б. А. Трофимовым и его сотрудниками, синтезированный ими по методике работы [4], за что автор приносит свою глубокую благодарность. Образец катализатора 0.15% Pd/сibunит (в виде шариков диаметром 2–3 мм, насыпная масса 0.6 г·см⁻³, удельная поверхность, измеренная по адсорбции азота, 680 м²·г⁻¹, а по адсорбции фенола – 230 м²·г⁻¹) был получен от В. А. Семиколенова [5], которому автор выражает свою признательность.

Превращения тетрагидроиндола **1** в толуоле проводят в проточной установке при атмосферном давлении, 300–480 °С, $V_{\text{мас}} = 0.3\text{--}1.4 \text{ ч}^{-1}$ и продолжительности опыта 0.5–8 ч. Применяют алюмопалладиевые катализаторы, содержащие 0.15, 0.25 и 0.5% Pd на промышленном образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (удельная поверхность 200–220 м²/г, размер гранул 2 × 3 мм) в качестве носителя. Катализаторы готовят пропиткой. Восстановление осуществляют водородом при 350 °С, сульфидирование – сероводородом при 120 °С. Приготовление Cr-оксидного катализатора состава: 5% Cr₂O₃, 5% La₂O₃ (или 5% "полирит": 27% CeO₂, 1.3% La₂O₃, 0.75% Nd₂O₃, 0.25% Pr₂O₃), 1% K₂O, 89% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ описано в работе [6]. Продукты реакции анализируют на газожидкостном хроматографе ЛХМ-8МД (катарометр, программирование температуры в интервале 110–250 °С, скорость 12 град/мин), колонки 2000 × 3 мм, 3% OV-225 на хроматоне N-Super (0.125–0.161 мм) и 1500 × 3 мм, 2% OV-225 на хромосорбе G (0.147–0.175 мм) при 190 °С, газ-носитель гелий.

Индол **2** выделяют из катализата вакуумной разгонкой. Т. кип. 130 °С (35 мм рт. ст.) и т. пл. 52.5 °С отвечают данным [7]. Полученные результаты представлены в таблице.

Образец индола **2** прошел испытания во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ и получил высокую оценку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. А. Ряшенцева, Ю. Б. Волькенштейн, В. М. Полосин, А. И. Михалева, Р. Н. Нестеренко, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1417 (1991).
2. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилтирролы*, Наука, Новосибирск, 1984, 260 с.
3. Б. А. Трофимов, *Успехи химии*, **58**, 1703 (1989).
4. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *ХГС*, 1299 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 979 (1980)].
5. В. А. Семиколенов, *Успехи химии*, **61**, 320 (1992).
6. М. А. Ряшенцева, Е. П. Беланова, Х. М. Миначев, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2756 (1978).
7. *Beilst.*, **20**, 304.

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: secretary@ioc.ac/ru*

Поступило 23.09.2005