

А. Д. Кагарлицкий, Л. А. Кричевский

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОЛИЗ 2,4,6-КОЛЛИДИНА  
НА ОКСИДНОМ ВАНАДИЕВО-ТИТАНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

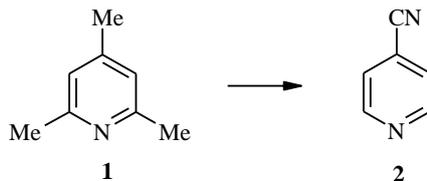
Осуществлен синтез 4-цианпиридина из доступного 2,4,6-коллидина окислительным аммонолизом в присутствии оксидного ванадий-титанового катализатора. Найденны условия, при которых выход целевого продукта достигает 76% на взятый триметилпиридин.

**Ключевые слова:** 2,4,6-коллидин, окислительный аммонолиз, оксидный ванадий-титановый катализатор.

Получаемые в процессе окислительного аммонолиза алкилпиридинов нитрилы [1] используются как полупродукты в производстве лекарственных препаратов – туберкулостатиков [2, 3], витаминов [4], кардиотонических средств [5], а также в синтезе термостойких полимерных материалов [6].

2,4,6-Коллидин (**1**) относится к числу доступных соединений, однако, процесс его окислительного аммонолиза практически не изучен. В единственной, посвященной этому вопросу работе [7], показано, что в присутствии оксидного ванадиевого катализатора, промотированного серебром ( $V:Ag = 1:0.003$  ат.%), основными продуктами реакции были 2-циано-4,6-диметилпиридин и 2,4-дициан-6-метилпиридин с выходами 19.4 и 11.5%, соответственно, в расчете на прореагировавшее сырье.

Мы исследовали окислительный аммонолиз соединения **1** в присутствии оксидного ванадий-титанового контакта состава  $V_2O_5:TiO_2=1:16$  (молярное соотношение). Основанием для выбора такого катализатора послужил тот факт, что, как было установлено одним из нас с коллегами ранее, метильные группы в положении 2 пиридинового цикла в этом процессе, когда реакционная смесь обогащена водой, претерпевают дезалкилирование [8], а в положении 4 в аналогичных условиях превращаются в цианогруппу [9]. Таким образом, предполагалось осуществить превращение соединения **1** в нитрил изоникотиновой кислоты (**2**):



**Зависимость выхода продуктов окислительного аммонолиза коллидина 1 от параметров процесса (подача 2,4,6-коллидина 21.32 г·л<sub>кат</sub><sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup>, подача кислорода 17 моль/моль 2,4,6-коллидина)**

Опыт	Т, °С	NH <sub>3</sub> :1, моль/моль	H <sub>2</sub> O:1, моль/моль	I*, %	Выход, %				
					2	3	4	5	6
1	300	8	10	92	2	2	1	–	1
2	320	8	10	82	8	4	–	4	2
3	340	8	10	54	26	4	–	8	4
4	360	8	10	28	48	2	–	20	–
5	380	8	10	20	51	–	–	24	–
6	300	8	20	48	2	28	8	2	8
7	320	8	20	44	18	16	4	10	–
8	340	8	20	36	40	5	5	14	2
9	360	8	20	20	52	–	–	24	–
10	380	8	20	14	56	–	–	28	–
11	300	6	30	30	48	–	–	5	14
12	320	6	30	20	60	–	–	16	1
13	340	6	30	10	70	–	–	20	–
14	360	6	30	6	72	–	–	22	–
15	380	6	30	3	76	–	–	21	–
16	400	6	30	1	74	–	3	20	–

\* Непрореагировавший коллидин 1.

Эксперимент подтвердил этот вывод: основным продуктом окислительного аммонолиза коллидина 1 в выбранных условиях оказался цианпиридин 2. Минорными продуктами этого процесса были 2-амидо-4-метилпиридин (3) и 2-амидо-4-цианпиридин (4), а также пиридин 5 и пиколиновая кислота 6 (таблица), образующаяся в результате гидролиза 2-цианпиридина.

В оптимальных условиях (температура 380 °С, молярное соотношение 1 : кислород : аммиак : вода = 1:17:6:30) выход цианпиридина 2 составил 76%, что позволяет использовать окислительный аммонолиз коллидина 1 для получения этого соединения, являющегося полупродуктом синтеза противотуберкулезного препарата "Изониазид".

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окислительный аммонолиз коллидина 1 изучали в температурном интервале 300–400 °С, объемной скорости реакционной смеси 370–555 ч<sup>-1</sup> и молярном соотношении коллидин 1 : кислород : аммиак : вода, 1:17:(2–10) : (10–50).

Для опытов использовали прямоточный реактор из нержавеющей стали, в котором помещали 43 см<sup>3</sup> катализатора. Продукты реакции выделяли с использованием колоночной хроматографии (колонка с силикагелем марки L 100/160) и идентифицировали при помощи элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

Количественное содержание непрореагировавшего соединения 1 и продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе "Chrom-5" с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы использовали силиконовый эластомер SE-30, нанесенный в количестве 5% на хроматон NAW-HMDS (температура колонки 130 °С, длина – 2.5 м, внутренний диаметр – 3 мм). Для количественного анализа использовали метод внутреннего стандарта, в качестве которого применяли бензонитрил.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. В. Суворов, *Окислительный аммонолиз органических соединений*, Наука, Алма-Ата, 1971.
2. А. Д. Кагарлицкий, К. Х. Джумакаев, Н. А. Лихачева, в кн. *Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений*, Зинатне, Рига, 1981, 165.
3. С. V. Shabadi, В. А. Shelar, А. R. Shelar, *Indian J. Chem.*, **V38**, 508 (1999).
4. Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, Н. В. Сулова, *Журн. прикл. химии*, 2588 (1972).
5. I. Matsumoto, J. Yoshizawa, Jpn Pat. 54071; *Chem. Abstr.*, **79**, 105082 (1973).
6. Б. А. Жубанов, З. Г. Аккулова, М. С. Байбулова, Т. А. Афанасьева, *Высокомолекул. соед.*, **28(Б)**, 225 (1986).
7. И. А. Милман, Э. Е. Дзильюма, А. К. Страутиня, Э. Х. Корчагова, В. А. Славинская, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 353 (1978).
8. Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, И. И. Кан, *Журн. прикл. химии*, 2063 (1974).
9. Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, Д. Х. Сембаев, *Вест. АН КазССР*, № 1, 21 (1971).

*Институт фитохимии Министерства  
образования и науки Республики Казахстан,  
Караганда 470032  
e-mail: arglabin@phyto.karaganda su.*

*Поступило в редакцию 22.11.2001*