

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИНА В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Известно, что на сегодняшний день метод межфазного катализа (МФК) является самым удобным для промышленного воплощения. Так как в этих условиях реакция протекает очень гладко, основные продукты получаются с высокими выходами, в том числе с высокой степенью частоты. Кроме того, метод МФК легко поддается автоматизации и позволяет снизить промышленные расходы [1]. А главное, метод МФК дает возможность устранить вредные и ядовитые продукты в химических процессах, которые приводят к загрязнению окружающей среды. Наконец, метод МФК позволяет сократить энергетические затраты в химических отраслях.

С применением метода МФК нами разработан новый, простой и очень эффективный способ получения метилциклогексина. В качестве межфазного катализатора мы использовали краун-эфир [2].

В традиционных условиях метилциклогексин получается путем дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенметилциклогексана в присутствии амида натрия в жидком аммиаке (NaNH_2 /жидкий NH_3), гидрида натрия в диметилсульфоксиде (NaNH_2 /ДМСО) или амида натрия в диметилформамиде (NaNH_2 /ДМФО).

Кроме того, общепринятым способом получения метилциклогексина является способ проведения дегидрогалогенирования в триэтиленгликоле или без растворителя [3]. Все эти способы имеют недостатки, существенными из которых являются следующие:

- дороговизна используемых реагентов (амиды натрия и калия, гидриды щелочных металлов, триэтиленгликоль, ДМСО, ДМФО);
- проведение реакции при высокой температуре (до 250°C) приводит к изомеризации и осмолению основного продукта.

Последние годы все эти недостатки устраняются при помощи метода МФК. Однако и в условиях МФК способ получения метилциклогексина обладает определенными недостатками. В этих условиях применяются четвертичные аммониевые основания:

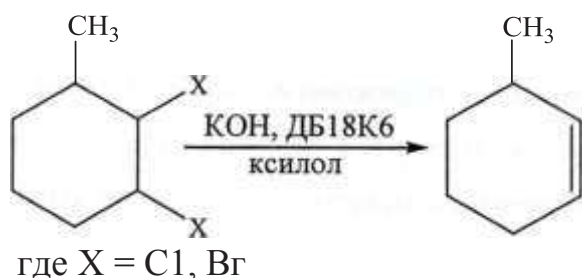
- используемая в качестве межфазного катализатора четвертичная аммониевая соль - триэтил-бензиламмония хлорид (ТЭБАХ), в условиях МФК малоэффективна вследствие его нестабильности;

- в случае использования краун-эфиров в качестве основания применяется трет-бутилат калия. А это, в свою очередь, ограничивает промышленную перспективу из-за дороговизны трет-бутилата калия.

С целью максимального устранения вышеуказанных недостатков нами разработан простой способ получения метилциклогексина с высокими выходами.

Изучена возможность получения метилциклогексина щелочным дегидрогалогенированием 1,2-дигалогенметилциклогексана в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из исходного галогенида и твердой порошкообразной щелочи в присутствии краун-эфира в органических растворителях.

Реакция дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенметилциклогексана проводилась в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердой порошковой щелочи, МК в органическом растворителе.



В качестве межфазных катализаторов (МК) использовались: краун-эфиры-дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), 18-краун-6 (18К6), пентаметил-15-краун-5 (ПМ15К5), тетраметил-12-краун-4 (ТМ12К4) и их ациклические аналоги – диметилвые эфиры диэтиленгликоля (диглим), триэтиленгликоля (триглим), тетраэтиленгликоля (тетраглим), а также широко применяемая четвертичная аммониевая соль – триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБА).

Нами исследованы закономерности дегидрогалогенирования 1,2-дигалогенметилциклогексана в зависимости от природы и концентрации щелочи и МК, а также растворителей. Максимальный выход метилциклогексина в указанных условиях наблюдается в отсутствие растворителей благодаря лучшей растворимости ДБ18К6 и его комплекса с KOH в галогенуглеводородах и благодаря достижению в этом случае высокой концентрации реагентов и катализатора.

В системах с растворителем наибольший выход целевого продукта достигается в диглиме (98%).

Выход метилциклогексина в зависимости от применяемого растворителя снижается в следующем порядке:

без растворителя > диглим > диоксан > >этиленгликоль > ксилол

Изучено также влияние природы краун-эфиров на выход метилциклогексина. Установлено, что использованные краун-эфиры по активности располагаются в ряд:

ДБ18К6 \approx 18К6>ПМ15К5>ТМ12К4

Максимальный выход метилциклогексина наблюдается при применении ДБ18К6 и 18К6 (18-краун-6) благодаря лучшей комплексобразующей способности этих краун-эфиров с КОН.

Постепенное уменьшение размеров полости краун-эфира при переходе от 18К6 к ПМ15К5 (пентаметил-15-краун-5) и далее к ТМ12К4 (тетраметил-12-краун-4) приводит к уменьшению выхода метилциклогексина. Без краун-эфиров образование метилциклогексина не наблюдается. На выход метилциклогексина также влияет изменение концентрации ДБ 18К6 и КОН.

Увеличение количества ДБ18К6 от 0,001 до 0,004 моль и проведение реакции при температуре 100⁰С в течении 70 минут в системе: 1,2 дигалогенметилциклогексана, КОН (0,4 моль), диоксан ведет к постепенному возрастанию выхода метилциклогексина. Максимальный выход достигается при применении 0,004 моль ДБ18К6.

Аналогично повышение концентрации КОН от 0,1 до 0,4 моль увеличивает выход целевого продукта. Однако, повышение концентрации КОН более чем 0,4 моль также вызывает побочные процессы.

Таким образом, с применением краун-эфиров мы избежали многие серьезные недостатки, которые имеются в традиционных способах. Во-первых, вместо пожароопасных и дорогих оснований (амиды натрия и калия, гидриды щелочных металлов, трет-бутилат калия) использовали обычные продажные щелочи. Вместо дорогих растворителей (триэтиленгликоль, ДМСО, ДМФО) применяли более экономичные.

Во-вторых, проведение реакции при 130⁰ (против 250⁰С) исключило образование побочных продуктов, а также продуктов реакции изомеризации и смоления.

Изучая влияние различных факторов, установлено, что при использовании гидроксида калия (0,4 моль) в ксилоле при температуре 130⁰С в присутствии дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) (0,0004 моль) выход метилциклогексина достигает 90-98%.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) М.Хираока. Краун-соединения. М., Мир. с.212. 1986.
- 2) В.Вебер, Г.Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980.
- 3) С. J. Pedersen. J. Am. chem Soc. 89(26)7017 (1967)