

С. Дж. Холикова, канд. техн. наук, доц.,  
 С. М. Туробжонов, д-р техн. наук, ректор,  
 Х. И. Кадиров, д-р техн. наук, проф.  
 (ТХТИ, г.Ташкент, Республика Узбекистан)

## СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ ИЗ АНИЛИНА И АЛЬДЕГИДОВ

Хинолиновые основания представляют большую ценность как сырьё для производства ряда фармацевтических препаратов.

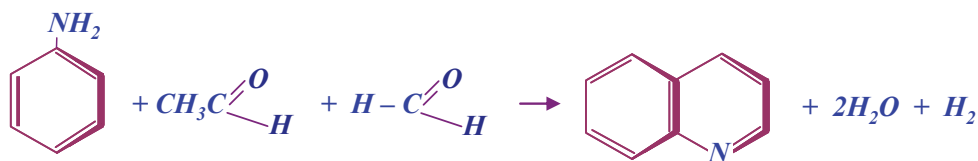
Процесс образования хинолиновых оснований относится к сложным, параллельно-последовательным процессам, включающие нуклеофильное присоединение альдегидов к ароматическим аминам, дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др. Поэтому, катализаторы для синтеза хинолинов должны быть полифункциональными и способными сочетать процессы дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др.

Известно, что соединения кадмия и цинка являются типичными катализаторами нуклеофильного соединения аминов к альдегидам; соединения цинка и хрома и железа являются катализаторами дегидратации, дегидрирования и дегидроциклизации. В свете вышеизложенного, в качестве катализатора нами был использован смешанный полифункциональный катализатор следующего состава, % масс:  $\text{CdF}_2$  – 5,0–8,0;  $\text{ZnO}$  – 5,0–10,0;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 3,0–5,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,0–5,0;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – остальное. В качестве носителя использовали гидрат оксида алюминия (ППП-33,0%) и бентонит Навоинского месторождения.

Катализаторы готовили в последовательности: смешивания, формования, сушки и прокаливания.

Изучены текстурные характеристики разработанных катализаторов. Они обладают достаточной механической прочностью (6,5–7,0 МПа), развитой удельной поверхностью (160–215 м<sup>2</sup>/г) и активностью. Удельная поверхность, механическая прочность и другие характеристики разработанных катализаторов определяли известными методами.

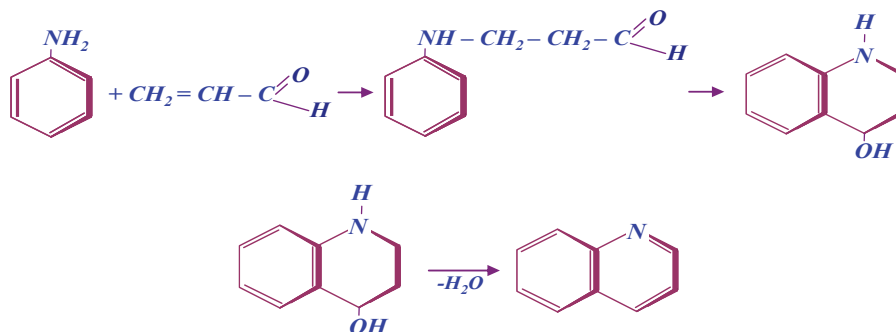
Синтезирован хинолин из анилина, ацетальдегида и формальдегида при паровой фазе. Показано, что при пропускании эквимольных количеств анилина, ацетальдегида и формальдегида (35%-ного водного формальдегида) при температуре 380–440°C над катализатором, образуется хинолин с хорошим выходом. Реакция идёт по схеме:



При этом ацетальдегид вступает с формальдегидом сначала альдольную, затем кротоновую конденсацию, в результате чего образуется акролеин.

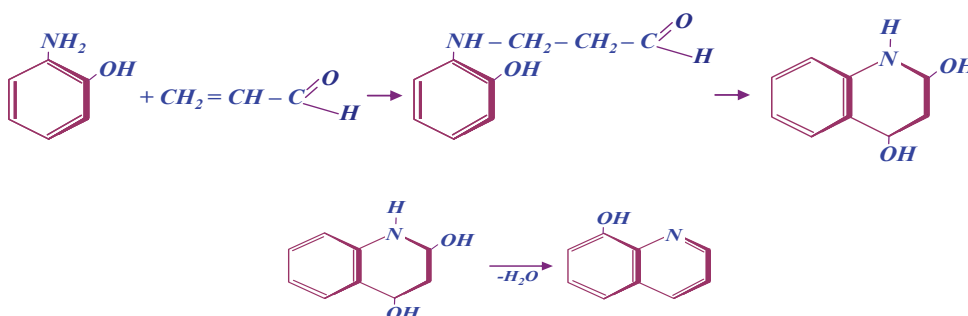


Акролеин вступает в конденсацию с анилином по Скрауппу и образует хинолин.



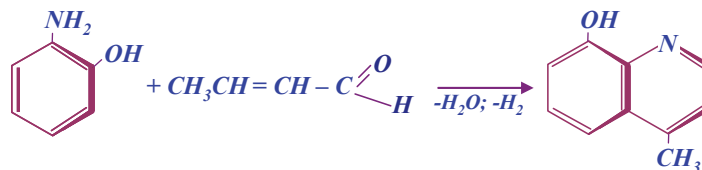
При одновременной подачи смеси анилина, ацетальдегида и формальдегида в реактор наблюдаются значительные потери ацетальдегида. Поэтому, нами вначале получен 3-оксипропанал. Затем его подвергали гетероциклизации с анилином. Синтезирован хинолин с выходом 52% от теории. Изучено влияние температуры на выход хинолина. Установлено, что с повышением температуры с 360 до 440°C наблюдается плавное повышение выхода хинолина, которое достигает максимума при температуре 420°C. Изучение влияния объёмной скорости на выход хинолина показало, что с увеличением объёмной скорости от 0,1 до 3,0 час<sup>-1</sup>, выход хинолина и конверсия анилина показывает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

При синтезе 8-оксихинолина совместной гетероциклизацией *o*-аминофенола с формальдегидом и ацетальдегидом при температуре 400–420°C в присутствии катализатора, на первом этапе формальдегид с ацетальдегидом образует 3-оксипропанал (аналогично с синтезом хинолина), который, взаимодействуя с *o*-аминофенолом образует 8-оксихинолин:



Выход 8-оксихинолина при оптимальных условиях: температура – 400–420°C, общая объёмная скорость – 0,3 час<sup>-1</sup>, соотношение *o*-аминофенол: формальдегид: ацетальдегид = 1:1:1,2 моль достигает 62% от теории.

4-метил-8-оксихинолин синтезирован конденсацией *o*-аминофенола с кротоновым альдегидом при температуре 400–420°C в присутствии катализатора. При этом синтезированы 2- и 4-метил-8-оксихинолины с выходом 74% (в сумме). Схема реакции:



Кротоновый альдегид в результате нуклеофильной атаки к аминогруппе *o*-аминофенола образует имин (шиффовое основание), гидрирование которого приводит к 4-метил-8-изохинолу.

Операционное количество анилина и кротонового альдегида с помощью плунжерных полос через испаритель поступает в верхнюю часть реактора. Реактор представляет собой трубчатый аппарат (17 труб диаметром 50 мм, высотой 1500 мм), обогреваемый топочными газами. Образовавшаяся парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике-конденсаторе и накапливается в сборнике. Выделение индивидуальных компонентов осуществляется ректификацией. Чистота 2- и 4-метилхинолинов составляет 97,0–98,0%. Через каждые 75 часов катализатор подвергают регенерации кислородом воздуха при температуре 450–500°C в течение 8 часов.

Таким образом, нами изучены синтезы хинолина и его производных каталитической парофазной гетероциклизацией ароматических аминов с альдегидами и была также разработана технология производства 2- и 4-метилхинолинов из анилина и кротонового альдегида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yamashkin S. A., Oreshkina E. A. Traditional and modern approaches to the synthesis of quinoline systems by the Skraup and Doebner-Miller methods. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2006. – Vol. 42. No. 6. – P. 701–718.
2. Yao C. et al. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C–H activation/C–C bond formation catalyzed by recyclable iron (III) triflate. *RSC Advances*. 2012. – Vol. 2. No. 9. – P. 3759–3764.