



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.02.74 (P. 168773)

Pierwszeństwo: 15.02.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C07b 1/00
C07c 13/18
C07d 27/04
C07d 29/06

Int. Cl.² C07B 1/00
C07C 13/18
C07D 27/04
C07D 29/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób katalitycznego uwodorniania nienasyconych związków karbocyklicznych lub heterocyklicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego uwodorniania nienasyconych związków karbocyklicznych lub heterocyklicznych, w celu otrzymania odpowiadających im związków o wyższym stopniu nasycenia.

Jak wiadomo, proces uwodorniania związków aromatycznych, takich jak na przykład benzen, lub związków heterocyklicznych, takich jak na przykład pirydyna, a zwłaszcza pirol, pirolina itp., najczęściej prowadzi się w kwaśnym środowisku, przy niskim ciśnieniu wodoru, w obecności tlenku platyny lub zredukowanego rodu, osadzonych na nośnikach [Morris Freifelder, „Practical Catalytic Hydrogenation”, John Wiley and Sons, Nowy Jork (1972)]. Na przykład, cis-2,5-dwumetylopirolidynę można wytwarzać przez katalityczne uwodornianie 2,5-dwumetylopirolu pod ciśnieniem około 3,1 atn. w obecności katalizatora Adamsa, to jest tlenku platyny, w lodowatym kwasie octowym [Evans, JACS, 73, 5231 (1951)], albo pod ciśnieniem 2,8 atn. stosując jako katalizator 5% rod na tlenku glinowym w obecności lodowatego kwasu octowego [Overberger, JACS, 77, 4102 (1955)]. Znane jest również uwodornianie pirolu przy użyciu 5% rodu na tlenku glinowym w rozpuszczalnikach takich jak lodowaty kwas octowy i woda (opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 2 675 390).

Z nowszych sposobów znane jest uwodornianie pirolu przy użyciu osadzonego na nośniku katalizatora zawierającego ruten w kombinacji z in-

2

nym metalem z grupy platyny (opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 3 177 258). Ruten w postaci dwutlenku lub ruten metaliczny na nośniku, takim jak węgiel lub tlenek glinowy, stosowano również z dość znacznym powodzeniem jako katalizator do redukcji wielu układów pierścieniowych pod niezbyt wysokim ciśnieniem i w niewysokiej temperaturze, na przykład do nasycania aromatycznych związków homocyklicznych, takich jak benzen lub związków heterocyklicznych jak pirydyna.

Jeszcze nowszym jest stosowanie mieszaniny wodorotlenku rutenu lub wodorotlenku rodu z sadzą węglową jako katalizatora do redukcji związków organicznych, takich jak anilina, toluen, kwas benzoowy, o-ksylen itp. [Nishimura i inni, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (2), 329—222 (1966)].

Stwierdzono, że nienasycone węglowodory karbocykliczne lub heterocykliczne można łatwo przeprowadzać w ich bardziej nasycone pochodne, w umiarkowanej temperaturze i pod niezbyt wysokim ciśnieniem, stosując jako katalizator uwodorniania nie osadzony na nośniku związek kobaltu, rutenu, palladu, rodu lub niklu. Sposób według wynalazku umożliwia katalityczne uwodornianie węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen, lub węglowodorów heterocyklicznych, takich jak pirydyna, a zwłaszcza 2,5-dwualkilopiroli lub 2,5-dwualkilo-1-pirolin, przy czym otrzymuje się odpowiadające im związki nasycone.

Sposób według wynalazku polega na tym, że uwodornianie prowadzi się stosując jako katalizator nie wysuszony i nie osadzony na nośniku związek metalu z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, wytwarzany przez reakcję rozpuszczalnej w wodzie soli takiego metalu, na przykład chlorku, ze związkiem, który w wodnym roztworze daje jony wodorotlenowe, np. wodorotlenkiem metalu. Ewentualnie proces uwodorniania można prowadzić stosując dodatek małej ilości silnie rozdrobnionego tlenku glinowego, który działa jako pomocniczy środek filtracyjny przy oddzielaniu katalizatora po zakończeniu reakcji. Proces prowadzi się przeważnie pod ciśnieniem wodoru wynoszącym od około 7 atn. do około 105 atn. w temperaturze 70–200°C. Można też stosować obojętne, ciekłe środowisko reakcji, na przykład wodę, jak również inne dodatki, takie jak stabilizatory, przeciwutleniające itp. Sposobem według wynalazku otrzymuje się z wysoką wydajnością żądane produkty nasycone, na przykład 2,5-dwualkilopirolidyny o zawartości izomeru cis wynoszącej od około 80% do około 98%.

Sposób według wynalazku nadaje się do uwodorniania dowolnych, nienasyconych związków karbocyklicznych lub heterocyklicznych, przy czym zadowalającą wydajność procesu uzyskuje się zwykle przy stosunkowo małym ciśnieniu wodoru. Szczególnie korzystnie proces ten stosuje się do przeprowadzania benzenu w cykloheksan, pirydyny w piperydynę, a zwłaszcza 2,5-dwumetylopirolu głównie w cis-2,5-dwumetylopirolidynę i 2,5-dwumetylo-Δ1-piroliny głównie w cis-2,5-dwumetylopirolidynę.

Jak wyżej wspomniano, jako katalizator w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się związek metalu otrzymany przez reakcję rozpuszczalnej w wodzie soli, na przykład chlorku metalu z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, takiego jak kobalt, ruten, pallad, rod lub nikiel, ze związkiem, dającym w roztworze wodnym jony wodorotlenowe. Produkt ten stosuje się w stanie wilgotnym, bez suszenia.

Jako związki dające w roztworze wodnym jony wodorotlenowe stosuje się między innymi wodorotlenki metali takich jak sód, potas, lit, cez, wapń, bar lub stront, albo wodorotlenek amonowy. Ze względów ekonomicznych korzystnie stosuje się wodorotlenek sodowy i w dalszym opisie z reguły wymienia się taki wodorotlenek, co jednak nie stanowi ograniczenia zakresu wynalazku. Ponieważ zgodnie z wynalazkiem stosuje się katalizator wytwarzany w postaci wodorotlenku, przeto przyjmujemy się, że katalizator ten nie zawiera metalu w postaci tlenków, ale nie wyklucza się, że katalizatory te mogą oprócz wodorotlenków zawierać małe ilości innych związków.

Podstawą do przypuszczenia, że katalizatory uwodornienia stosowane zgodnie z wynalazkiem stanowią głównie wodorotlenki metaliczne jest fakt, że produkt otrzymany przez reakcję chloru rutenu $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ z wodorotlenkiem sodowym jest w zupełności bezpostaciowy i rentgenowskie widmo dyfrakcyjne nie wykazuje krystaliczności. Produkt ten jest również łatwo i całkowicie rozpuszczalny

w ciepłym kwasie solnym, a wiadomo, że tlenek rutenu nie rozpuszcza się w tym kwasie. Z tych też względów, związki stosowane jako katalizatory uwodorniania w procesie według wynalazku są uważane za wodorotlenki metali. Ogólnie biorąc jako katalizatory można zgodnie z wynalazkiem stosować wodorotlenki kobaltu, rutenu, rodu, palladu lub niklu, ale szczególnie korzystnie stosuje się wodorotlenek rutenu lub kobaltu, ponieważ dają one najlepszą wydajność żądanych produktów nasyconych.

Wodorotlenki metali stosowane zgodnie z wynalazkiem wytwarza się łatwo przez rozpuszczanie odpowiedniej soli metalu, na przykład chlorku, w wodzie z kwasem solnym, po czym mieszając dodaje się 15–20% roztwór wodny wodorotlenku sodowego aż do uzyskania mieszaniny o odczynie alkalicznym. Następnie przez dodanie kwasu solnego doprowadza się wartość pH mieszaniny do 6–9, odsącza stały wodorotlenek metalu i przemyma go wodą aż do uzyskania popłuczyn dających z azotem srebra nikłą tylko reakcję świadczącą o obecności jonów chloru. Wytwarzanie wodorotlenków nie wchodzi w zakres wynalazku.

Otrzymany wodorotlenek metalu stosuje się jako katalizator uwodorniania w postaci wilgotnego placaka lub pasty, bez suszenia. Katalizator ten stosuje się w ilości zależnej od ilości nienasyconego związku poddawanego uwodornianiu, przy czym zwykle wystarcza około 0,02–1% w przeliczeniu na metal.

Jak wspomniano, do mieszaniny poddawanej uwodornianiu można dodawać sproszkowany tlenek glinowy, ale można go również dodawać po zakończeniu uwodorniania, gdyż działa on przede wszystkim jako pomocniczy środek ułatwiający odsączanie katalizatora od mieszaniny reakcyjnej. Można do tego celu stosować dowolny, silnie rozdrobniony tlenek glinowy. Należy nadmienić, że jeżeli tlenek glinowy dodaje się do mieszaniny przed procesem uwodorniania, to nie ulega on nasyceniu metalicznym wodorotlenkiem, ani też nie zachodzi daleko idące mieszanie się wodorotlenku z tlenkiem glinowym i oba te związki występują w układzie oddzielnie, stanowiąc składniki układu. Sproszkowany tlenek glinowy stosuje się przeważnie w ilości około 0,02–0,50% wagowych w stosunku do ilości związku poddawanego redukcji. Ilość dodanego tlenku glinowego nie ma żadnego wpływu na przebieg procesu redukcji.

Prowadząc proces sposobem według wynalazku, związek poddawany redukcji, katalizator w postaci wodorotlenku metalu, ewentualnie w obecności sproszkowanego tlenku glinu poddaje się reakcji w temperaturze około 70–200°C, pod ciśnieniem wodoru około 7–105 atn. przeważnie w ciągu 0,5–20 godzin. Ewentualnie można stosować dodatkowo jako środowisko reakcji substancje nie reagujące z produktami wyjściowymi ani z produktami ostatecznymi, ale na ogół nie stosuje się tych dodatków, ponieważ najlepszą wydajność żadanego związku nasyconego można uzyskać przeważnie bez takich dodatków. Po zakończeniu uwodorniania oddziela się katalizator i mieszaninę analizuje metodą chromatografii gazowej, stosu-

jąc kolumnę Amine 220 (Supelco, Inc. Stany. Zjedn. Am.). Przy uwodornianiu 2,5-dwumetylopirolu otrzymana pirolidyna zawiera zwykle co najmniej 80% wagowych izomeru cis.

Proces według wynalazku stanowi dogodną metodę wytwarzania na skalę techniczną, z wysoką wydajnością, na przykład cykloheksanu, piperydyny lub określonych izomerów cis 2,5-dwualkilopirolidyny z odpowiadających im związków nienasyconych. Zamiast stosowanych w sposobach znanych katalizatorów uwodorniania w postaci osadzonych na nośniku i/lub zredukowanych metali z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, zgodnie z wynalazkiem stosuje się otrzymane zwykłym sposobem, wilgotne lub pastowate wodorotlenki tych metali. Ważną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że unika się stosowania kwasu octowego, który w znanych sposobach jest konieczny, a równocześnie stwarza dodatkowe trudności.

Przykład I. A. Wytwarzanie wodorotlenku rutenu jako katalizatora. W kolbie wyposażonej w wysokoobrotowe mieszadło łopatkowe, 5,0 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (37,48% wagowych metalicznego rutenu) miesza się z 10 g stężonego kwasu solnego i 40 ml wody aż do całkowitego rozpuszczenia. Do otrzymanego roztworu o silnym czerwonym zabarwieniu, nieprzezroczystego, wkrapla się w ciągu 30 minut około 15 ml 15% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego, otrzymując wartość pH około 8,5. Następnie mieszaninę zakwasza się 3 kroplami stężonego kwasu solnego do wartości pH około 6,5 i odsacza. Osad przemywa się wodą aż do uzyskania popłuczyn, które badane w zwykły sposób za pomocą roztworu azotanu srebra wykazują zawartość jonów chloru mniejszą niż 100 ppm. Otrzymuje się 15,0 g $\pm 0,1$ g wilgotnego osadu. W przeliczeniu na 1,87 g metalicznego rutenu zawartego w chlorku rutenu otrzymuje się 2,82 g Ru(OH)_3 , przy czym wilgotny osad zawiera 1 g 0,188 g metalicznego rutenu. Otrzymany Ru(OH)_3 suszy się w suszarce o temperaturze 100°C w ciągu 24 godzin. Produkt badany rentgenograficznie nie wykazuje oznak krystaliczności i jest w zupełności bezpostaciowy.

B. Uwodornianie 2,5-dwumetylopirolu. W autoklawie z nierdzewnej stali, o pojemności 250 ml, umieszcza się 44 g świeżo przedestylowanego 2,5-dwumetylopirolu, 0,43 g opisanego wyżej wilgotnego katalizatora (0,18% wagowych metalicznego rutenu w stosunku do wyjściowego pirolu) i 0,11 g tlenku glinowego (0,25% wagowych w stosunku do wyjściowego pirolu). Autoklaw zamyka się i przepłukuje gazowym azotanem, a następnie wodorem i doprowadza ciśnienie wodoru do około 28 atn. Mieszaninę ogrzewa się z prędkością 2–4°C na 1 minutę aż do temperatury 140–150°C, przy czym ciśnienie wzrasta, osiągając na krótki okres czasu wartość najwyższą 30,8 atn, przy temperaturze 75°C i następnie szybko maleje do 28 atn lub bardziej, w miarę postępowania chemicznej absorpcji wodoru. Reakcję kończy się, gdy spadek ciśnienia wodoru w zbiorniku wskazuje, że pochłonięta została obliczona ilość gazu. Reakcja trwa około 2¼ godziny. Następnie chłodzi się re-

aktor i łączy go z atmosferą, przesącza mieszaninę w celu oddzielenia katalizatora i tlenku glinowego, stanowiącego środek ułatwiający sączenie. Przesącza analizuje się metodą chromatografii gazowej, stosując spiralną rurę o średnicy 5 mm i wysokości 1,8 m, wypełnioną 5% Supelco Amine 220 na chromosorbie „G” o wysokiej sprawności (80–100 men).

Chromatografuje się w temperaturze 70–90°C w celu ilościowego oznaczenia cis i trans izomerów 2,5-dwumetylopirolidyny, a w temperaturze 150–160°C w celu ilościowego oznaczenia 2,5-dwumetylopirolu. Najpierw eluuje się cis-2,5-dwumetylopirolidynę, po czym w ciągu krótkiego czasu trans-2,5-dwumetylopirolidynę, a następnie podwyższa temperaturę do 150–160°C i jeżeli produkt zawiera nie przereagowany pirol, to eluuje się go w ciągu około 5 minut po wyeluowaniu izomerów pirolidyny i śladowych ilości innych składników. Z ilości wyeluowanego pirolu oblicza się procent przemiany. W opisywanym przykładzie nie stwierdza się obecności pirolu, to też procent przemiany wynosi 100. Wydajność cis-2,5-dwumetylopirolidyny wynosi 91% wagowych.

Opisany wyżej proces powtarza się, stosując wodorotlenek rutenu w takiej ilości, aby zawartość metalicznego rutenu w katalizatorze wynosiła 0,11% wagowych w stosunku do ilości wyjściowego pirolu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 135–150°C pod ciśnieniem 28 atn. w ciągu 5½ godzin. Po zakończeniu uwodorniania dodaje się 0,5 g tlenku glinowego i odsącza katalizator. Przesącza analizuje się w wyżej opisany sposób, otrzymując 2,5-dwumetylopirolidynę z wydajnością wynoszącą 99% wydajności teoretycznej, przy czym 89% wagowych produktu stanowi izomer cis.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I B, uwodornia się 2,5-dwumetylo- Δ^1 -pirolinę zawierającą 0,9% cis-dwumetylopirolidyny, 35,3% trans-dwumetylopirolidyny i 63,8% dwumetylo- Δ^1 -piroliny. 44 g tego produktu wyjściowego i 0,43 g Ru(OH)_3 w postaci pasty (0,18% wagowych metalicznego rutenu w stosunku do ilości nienasyconej piroliny) uwodornia się w ciągu 30 minut pod ciśnieniem wodoru 28 atn, po czym chłodzi mieszaninę i przesącza. Analiza przesącza wykazuje, że 96,5% dwumetylo- Δ^1 -piroliny uległo uwodornieniu, dając cis-2,5-dwumetylopirolidynę.

Świeżo przedestylowaną 2,5-dwumetylo- Δ^1 -pirolinę uwodornia się w temperaturze 130–140°C pod ciśnieniem 28 atn w ciągu 30 minut, stosując taką ilość wilgotnego Ru(OH)_3 , aby stosunek metalicznego rutenu do wyjściowej piroliny wynosił 0,11%. Po zakończeniu uwodorniania dodaje się tlenku glinowego i przesącza mieszaninę. Wydajność procesu wynosi 100% wydajności teoretycznej, a otrzymana 2,5-dwumetylopirolidyna zawiera 87% wagowych izomeru cis.

Przykład III. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładach I i II uwodornia się 44 g pirydyny, stosując 0,4 g wilgotnego Ru(OH)_3 , to jest 0,114% wagowych metalicznego rutenu w stosunku do pirydyny. Reakcję prowadzi się w temperaturze 148°C, pod ciśnieniem wodoru 28 atn. w ciągu 2½ godzin. Wydaj-

ność pirydyny określona metodą chromatografii gazowej wynosi 97% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 44 g 2,5-dwumetylo- Δ 1-piroliny uwodornia się w sposób opisany w poprzednich przykładach, stosując jako katalizator wodorotlenek kobaltowy $\text{Co}(\text{OH})_2$. W celu wytworzenia tego wodorotlenku, 4,7 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 30 ml wody a do roztworu wkrapla, mieszając, tyle 20% roztworu wodnego wodorotlenku sodowego, aby mieszanina miała odczyn wyraźnie alkaliczny. Po odsączeniu i przemyciu wodą 1 g wilgotnego osadu zawiera równoważnik 0,2 g metalicznego kobaltu. Do uwodorniania stosuje się 1,2 g otrzymanego wilgotnego wodorotlenku kobaltowego (0,55% wagowych metalicznego kobaltu w stosunku do piroliny) i 0,1 g tlenku glinowego. Reakcję prowadzi się w temperaturze 190°C, pod stałym ciśnieniem 35 atn, w ciągu 3 godzin. Następnie odsącza się katalizator i pomocniczy środek filtracyjny, a przesącz analizuje metodą chromatografii gazowej. Otrzymuje się 2,5-dwumetylopirolidynę z wydajnością równą 93% wydajności teoretycznej, przy czym produkt zawiera 94% wagowych izomeru cis.

Przykład V. 44 g 2,5-dwumetylo- Δ 1-piroliny uwodornia się stosując jako katalizator wodorotlenek kobaltowy, opisany w przykładzie IV. Katalizator stosuje się w takiej ilości, która odpowiada 0,6% wagowych metalicznego kobaltu w stosunku do piroliny. Proces uwodorniania prowadzi się w temperaturze 190–200°C, pod ciśnieniem 28 atn. w ciągu 1 godziny. Tlenek glinowy dodaje się do mieszaniny dopiero po zakończeniu procesu uwodorniania. Wydajność procesu wynosi 98,5% wydajności teoretycznej, a otrzymana 2,5-dwumetylopirolidyna zawiera 97,5% wagowych izomeru cis.

Przykład VI. 40 g benzenu uwodornia się w sposób opisany w przykładzie I, stosując jako katalizator 0,4 g wilgotnego $\text{Ru}(\text{OH})_3$, co odpowiada 0,125% wagowych metalicznego rutenu w stosunku do benzenu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 125°C, pod stałym ciśnieniem wodoru 28 atn, w ciągu 2½ godzin. Z mieszaniny poreakcyjnej oddziela się katalizator na drodze dekanacji. Wydajność cykloheksanu ustalona metodą chromatografii gazowej wynosi 100% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Świeżo przedestylowaną 2,5-dwumetylo- Δ 1-pirolinę uwodornia się w temperaturze 178°C, pod ciśnieniem 35 atn. stosując katalizator w postaci wilgotnego $\text{Co}(\text{OH})_2$ w takiej ilości, aby zawartość metalicznego kobaltu w stosunku do piroliny wynosiła 0,28% wagowych. Stosuje się również tlenek glinowy jako pomocniczy środek filtracyjny w ilości 0,25% wagowych w stosunku do piroliny. Reakcja trwa 45 minut i wydajność 2,5-dwumetylopirolidyny wynosi 99% wydajności teoretycznej, przy czym produkt zawiera 94% wagowych izomeru cis.

Przykład VIII. Wodorotlenek palladowy $\text{Pd}(\text{OH})_2$ wytwarza się przez rozpuszczenie 0,50 g PdCl_2 (60% wagowych metalicznego palladu) w 50 ml wody zawierającej 15 ml stężonego kwasu solnego, po czym wkrapla się 20% roztwór wodny

wodorotlenku sodowego aż do zubożenia. Wytrącony $\text{Pd}(\text{OH})_2$ w postaci produktu o barwie brązowej odsącza się i po przemyciu wodą otrzymuje się 1,124 g wilgotnego katalizatora. 44 g 2,5-dwumetylopirolu uwodornia się stosując 0,37 g tego katalizatora, co odpowiada około 0,1 g metalicznego palladu, czyli 0,22% wagowych w stosunku do pirolu. Uwodornianie prowadzi się w temperaturze 182°C, pod ciśnieniem 28 atn, w ciągu 16 godzin. Mieszaninę przesącza się następnie w celu oddzielenia katalizatora i przesącz analizuje metodą chromatografii gazowej. Analiza wykazuje, że produkt zawiera 61% wagowych nie przereagowanego dwumetylopirolu i 38% wagowych 2,5-dwumetylopirolidyny, z czego 79% stanowi izomer cis.

Wydajność dwumetylopirolidyny ulega zwiększeniu, jeżeli proces uwodorniania prowadzi się pod wyższym ciśnieniem i przy wyższym stężeniu katalizatora.

Przykłady IX i X. W przykładach tych opisano uwodornianie 2,5-dwumetylopirolu przy użyciu katalizatora w postaci $\text{Ru}(\text{OH})_3$ w mieszaninie z węglem. W każdej z prób jako katalizator stosuje się produkt otrzymany w ten sposób, że 5 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miesza się z 5 g węgla aktywowanego Nuchar C 190 N i 40 ml ciepłej wody zawierającej 5 ml 12% kwasu solnego. Do mieszaniny dodaje się 20% roztworu wodorotlenku sodowego aż do zubożenia, po czym odsącza się stały produkt i przemywa go wodą do zaniku jonów chloru.

Otrzymany katalizator stosuje się bez suszenia

Tablica

Numer przykładu	Katalizator		Czas trwania reakcji godziny	Dwumetylopirolidyna	
	Ru % wagowe	węgiel % wagowe		wydajność %	zawartość % izomeru cis
IX	0,023	0,061	7	87	87
X	0,033	0,085	8	72	83

i do każdej próby bierze się 44 g świeżo przedestylowanego 2,5-dwumetylopirolu, 0,1 g tlenku glinowego i katalizator w ilości podanej w tablicy. Każdą z prób prowadzi się w początkowej temperaturze 150°C, pod ciśnieniem wodoru 28 atn. Wyniki podano w tablicy. Pierwszą próbę (przykład IX) prowadzi się w ciągu 7 godzin, ale reakcja zwalnia już po upływie 4 godzin, przy czym, temperatura wzrasta do 160°C, zaś druga (przykład X) prowadzi się w temperaturze wzrastającej do 160°C, ale reakcja ustaje po upływie 8 godzin.

Wyniki podane w tablicy świadczą o tym, że przy użyciu katalizatora w postaci $\text{Ru}(\text{OH})_3$ z węglem całkowita wydajność dwumetylopirolidyny i zawartość izomeru cis w produkcie niższa niż wtedy, gdy stosuje się sam $\text{Ru}(\text{OH})_3$ bez nośnika.

Przykład XI. Wodorotlenek niklowy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wytwarza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie VII. 2,9 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza

cza się w cieplej wodzie i dodaje 30 ml wodnego roztworu zawierającego 1,2 g NaOH. Odczyn mieszaniny jest zasadowy i wytrąca się wodorotlenek niklowy. Odsączony i przemyty produkt wilgotny zawiera w 1 g 0,12 g metalicznego niklu. 1 g tego produktu i 44 g 2,5-dwumetylo-1-piroliny uwodornia się w temperaturze 180°C, pod ciśnieniem wodoru 28 atn, w ciągu 2 godzin. Całkowita wydajność 2,5-dwumetylopirolidyny wynosi w tym czasie 30% wydajności teoretycznej, przy czym 81% wagowych produktu stanowi izomer cis. Stosując większe stężenie katalizatora, dłuższy czas trwania reakcji i/lub wyższe ciśnienie, otrzymuje się wyższą wydajność produktu i produkt o większej zawartości izomeru cis.

Przykład XII. 44 g świeżo przedstylowanego 2,5-dwumetylopirolu uwodornia się w 10 ml wody, stanowiącej dodatkowe środowisko reakcji. Jako katalizator stosuje się 0,155 g wilgotnego $\text{Ru}(\text{OH})_3$, co odpowiada 0,027% wagowych metalicznego rutenu w stosunku do dwumetylopirolu. Do mieszaniny dodaje się również 0,25 g tlenku glinowego jako pomocniczego środka filtracyjnego. Po zamknięciu autoklawu i przepłukaniu w sposób opisany w przykładzie I, autoklaw napienia się wodorem pod ciśnieniem 35 atn. ogrzewa powoli mieszaninę do temperatury 147°C i utrzymuje w tej temperaturze, pod ciśnieniem wodoru 35 atn w ciągu 7 godzin. Otrzymaną mieszaninę przesącza się w celu oddzielenia katalizatora i tlenku glinowego i przesącz poddaje analizie. Wydajność 2,5-dwumetylopirolidyny wynosi 85% wydajności temperatury, przy czym 95% wagowych produktu stanowi izomer cis.

Przykład XIII. Wodorotlenek rodu $\text{Rh}(\text{OH})_3$ wytwarza się przez rozpuszczenie 0,145 g RhCl_3 (39% wagowych rodu) w wodzie zakwaszonej kwasem solnym i następnie wytrącanie za pomocą wodorotlenku sodowego. Wartość pH mieszaniny

doprowadza się 6—7 przez dodanie kwasu solnego, po czym odsącza się $\text{Rh}(\text{OH})_3$ i dokładnie przemyla wodą. 44 g świeżo przedstylowanego 2,5-dwumetylopirolu uwodornia się w temperaturze 153°C pod ciśnieniem wodoru 28 atn, stosując jako katalizator wilgotny $\text{Rh}(\text{OH})_3$ w ilości odpowiadającej 0,13% wagowych metalicznego rodu w stosunku do pirolu. Do mieszaniny dodaje się 0,24 g tlenku glinowego. Reakcję prowadzi się w ciągu 2 1/2 godzin, po czym odsącza katalizator z tlenkiem glinowym i przesącz analizuje. Wydajność 2,5-dwumetylopirolidyny wynosi 20% wydajności teoretycznej, przy czym produkt zawiera 90% izomeru cis. Zwiększając stężenie katalizatora i zmieniając temperaturę i ciśnienie uzyskuje się wyższą wydajność procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego uwodorniania nienasyconych związków karbocyklicznych lub heterocyklicznych, zwłaszcza benzenu do cykloheksanu, 2,5-dwumetylopirolu głównie do cis-2,4-dwumetylopirolidyny, pirydyny do piperydyny i 2,5-dwumetylo- Δ^1 -piroliny głównie do cis-2,5-dwumetylopirolidyny, prowadzonego ewentualnie w obojętnym, ciekłym środowisku reakcji, korzystnie w obecności silnie rozdrobnionego tlenku glinowego stanowiącego środek do filtrowania, pod ciśnieniem wodoru 7—105 atn. w temperaturze 70—200°C, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wilgotny wodorotlenek metalu z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, takiego jak kobalt, ruten, pallad, rod lub nikiel.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy uwodornianiu 2,5-dwumetylo- Δ^1 -piroliny jako katalizator stosuje się wodorotlenek kobaltu w ilości odpowiadającej 0,1—3% wagowych metalicznego kobaltu w stosunku do ilości 2,5-dwumetylo- Δ^1 -piroliny.