

УДК 547.415 : 542.97 × 66.094.1

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИНИТРИЛОВ

Л. Х. Фрейдлин и Т. А. Сладкова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	664
II. Условия проведения реакции	664
III. Дезаминирование первичных аминов	670
IV. Механизм каталитического восстановления нитрилов	671
V. Влияние строения динитрила на направление реакции	679
VI. Влияние природы катализатора на направление реакции	682

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким промышленным применением процессов поликонденсации бифункциональных соединений, в последние годы внимание исследователей привлечено к разработке методов получения диаминов. Среди различных способов их приготовления, по-видимому, наибольший интерес представляет каталитическое восстановление динитрилов в диамины.

В литературе имеется также ряд работ по неполному восстановлению динитрилов. Получение нитрилов ω -аминокислот каталитическим гидрированием динитрилов может приобрести большое значение как простой путь к получению ω -аминокислот и лактамов, в частности капролактама.

Несмотря на большое число патентов и статей, посвященных каталитическому восстановлению динитрилов, эти данные до настоящего времени не были обобщены.

II. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Условия гидрирования алифатических, ароматических и кремнийорганических динитрилов приведены в табл. I. Как видно из табл. I, в качестве катализаторов восстановления применяются металлы VIII группы: палладий, активированный окисью платины¹, никель и кобальт, скелетные²⁻³³, никелевые и кобальтовые катализаторы на носителе³⁴⁻³⁹, а также никель^{40, 41} и кобальтборидный катализаторы^{41, 42},готавливаемые восстановлением металла из водного раствора его соли боргидридом натрия⁴².

В присутствии благородных металлов реакция с большой скоростью протекает при комнатной температуре и давлении водорода, близком к атмосферному¹. При применении никелевых и кобальтовых катализаторов требуются повышенные температура и давление водорода. На скелетном никеле динитрил адипиновой кислоты гидрируется в более мягких условиях, чем на скелетном кобальтовом катализаторе^{7, 8}. Кобальтовые катализаторы более стабильны и проявляют более высокую селективность в отношении образования первичного диамина. При восстановлении динитрила адипиновой кислоты в проточных условиях ске-

Таблица 1

Дипирил	Катализатор	Среда*	Температура, °С	Давление во- дород, атм	Выход диамина, % теор.	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7
NC-(CH ₂) ₂ -CN	Ni-скелетный	аммиак, 7	140	120	20	21
NC-(CH ₂) ₂ -CN	Ni-скелетный	аммиак, 5	70	125	5	40
NC-(CH ₂) ₃ -CN	Со-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	100	120	55	41
NC-(CH ₂) ₈ -CN	Со-Al ₂ O ₃	аммиак, 18	125	240	42	22
NC-(CH ₂) ₈ -CN	Со-кислельгур	метанол, 0,2 и аммиак, 23	125	210	41	22
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Rd-PtO	абс. спирт или диоксан+ H ₂ SO ₄	комнатная	1,6	70—80	1
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Rd-PtO	абс. спирт или диоксан+ HCl	комнатная	1,6	98	1
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-скелетный	бутанол, 15	100—110	80—100	83—85	2
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-Со-скелетный	аммиак, 2—4	170—190	100	70	3
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-Fe-Мо-скелетный	аммиак, 2—4	170—190	100	70	3
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-скелетный	аммиак, 5—6	90—140	70	82	4
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-скелетный	аммиак, 3	80	100	78	41, 56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-скелетный	без аммиака	80	100	52	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-скелетный	(CH ₃ CO) ₂ O + NaOH	50	3,5	100	5
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-Ст-скелетный	(CH ₃ CO) ₂ O + NaOH	50	3,5	77	5
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-скелетный	(CH ₃ CO) ₂ O + NaOH	50	3,5	25	5
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-скелетный	метанол, 3 и аммиак, 2	85—90	100	80—85	8
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-скелетный	аммиак, 2	110	110	94	41, 56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-скелетный	без аммиака	120	110	74	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-MgO	аммиак, 3	80	120	78	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-MgO	без аммиака	90	115	40	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-MgO	без аммиака	120	120	60	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-алюмосиликат	аммиак, 3	110	120	40	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-алюмосиликат	без аммиака	80	120	25	56
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-SiO ₂	То же	100	100	17	75
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-WO ₂	» »	95	100	24	75
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-ZrO ₂	» »	95	100	8	75
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-TiO ₂	» »	95	100	7	75
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-Al ₂ O ₃	» »	95	100	6	75
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Ni-боридный	аммиак, 3	120	120	75	41
NC-(CH ₂) ₄ -CN	Со-боридный	аммиак, 2	100	110	90—94	42, 41

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Со-боридный	без аммиака	100	110	71	42
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-боридный-MgO	То же	80	100	61	75
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-боридный-WO ₂	» »	85	100	54	75
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-боридный-MoO ₃	» »	85	100	28	75
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-боридный MoO ₃ —Al ₂ O ₃	» »	80	100	35	75
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 2	50	80**	75	7
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Со-скелетный	аммиак	80—85	200**	90—95	8
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Со-Al ₂ O ₃	аммиак, 27	100	200**	95	39
NC—(CH ₂) ₂ —CH (OCH ₃)—CH ₂ —CN	Со-скелетный	аммиак	не указаны		90	6
NC—(CH ₂) ₂ —CH (OC ₄ H ₉)—CH ₂ —CN	Со-скелетный	аммиак	не указаны		94	6
NC—(CH ₂) ₅ —CN	Со-скелетный	аммиак, 3—5	100	100	94	41
NC—(CH ₂) ₇ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 3	100	110	91	41
NC—(CH ₂) ₇ —CN	Со-скелетный или Со-боридный	аммиак, 3—5	100—110	100—120	95—96	41
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 3—5	100	120	89	9,41
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Со-скелетный	аммиак, 3—5	110	120	97	41
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Ni-боридный	аммиак, 3—5	105	100	88	41
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Со-боридный	аммиак, 3—5	105	120	91	41
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Ni-боридный	без аммиака	105	110	65	41
NC—(CH ₂) ₁₀ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 3—5	120	115	87	41
NC—(CH ₂) ₁₀ —CN	Со-скелетный	аммиак, 3—5	120	120	98	41
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-скелетный	диоксан, аммиак, 1	100	80	67	13
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-Ti-скелетный (24:1 вес. ч.)	n-бутиловый спирт и аммиак	140—180	140	60	15
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	метанол и аммиак, 10	105	110	89	17
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	диоксан и аммиак	100—105	90	55—60	14
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	метанол и аммиак	100—105	90	75—77	14
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	водный раствор NH ₃	60—140	105—200	80	96
p-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-Cu-кизельгур	***	304	атмосферное	0	44
m-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-скелетный	диоксан и аммиак, 3	100	100	79	43
m-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	метанол и аммиак	100	100	61—75	18
m-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	метанол и аммиак	100	140	84	18
m-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	без аммиака	100	100	30	18
m-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	водный раствор NH ₃	60—140	105—200	80	96
o-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-скелетный	диоксан, аммиак, 3	100	100	0	43
o-NC—C ₆ H ₄ —CN	Со-скелетный	диоксан, аммиак, 4	100	120	0	43
o-NC—C ₆ H ₄ —CN	Ni-Cu-кизельгур	***	304	атмосферное	0	44

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
$p\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при 20°	90—100	70—75	57	10
$p\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при -7°	90—100	70—75	75	12
$p\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	метанол или этанол (3:2)+аммиак (10:1)	100—105	100	64—65	17
$p\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Со-скелетный	диоксан (3:1)+ NH_3 (10:1)	100—105	100	74	17
$p\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Со-скелетный ****	диоксан или метанол NH_3 (10:1)	100—105	100	92—94	17
$m\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при 20°	90—100	70—75	57	10
$m\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при -7°	90—100	70—75	78,5	12
$o\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при 20°	90—100	70—75	0	10
$o\text{-NC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH_3 при -7°	90—100	70—75	20	11
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_2$	Ni-скелетный	аммиак	125—130	350	26	19
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	80	110	89	92
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Со-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	80	120	92	92
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	Со-скелетный	аммиак, 12	80	110	63	92
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	Со-скелетный	абсолютный спирт, 1	80	100	61	92
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 2	75	100	92	20
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Со-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 15	100	120	95	92
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\text{O}$	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 2,5	75	90	87	20
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{O}$	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 4	70	95	70	20
$[\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$	Со-скелетный	диоксан, 1 и аммиак, 3	80	115	97	92

* Количество растворителя указано в объемах к одному объему динитрила, количество NH_3 — в молях к 1 моль динитрила.

** Реакция проводилась в проточной системе.

*** Реакция проводилась в паровой фазе.

**** Приготовлен методом «холодного выщелачивания»⁹⁸.

летний никель сохранял высокую активность в течение 30—35 часов без регенерации⁷, а скелетный кобальт и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в течение ~500 часов^{8, 39}.

Скелетные никель-медные катализаторы оказались значительно менее активными в реакции гидрирования динитрила адипиновой кислоты⁴⁶. Малоактивен и скелетный железный катализатор, в присутствии которого динитрил терефталевой кислоты восстанавливается в незначительной степени¹³.

Таким образом, активность металлических катализаторов в реакции восстановления динитрилов убывает в ряду: $\text{Pt}, \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}, \text{Cu}$.

Обычно реакцию проводят в жидкой фазе в среде аммиака^{2-8, 18-43} или инертного растворителя (спирт, диоксан), насыщенного аммиаком⁹⁻¹⁷.

На примере каталитического восстановления динитрилов адипиновой, себациновой, терефталевой, изофталевой, *p*- и *m*-фенилендиуксусных кислот показано, что проведение реакции в среде аммиака благоприятствует образованию первичных аминов и снижает выход вторичных и третичных аминов^{10-12, 17}.

Однако, как указывается в³, при очень высокой концентрации аммиака восстановление второй нитрильной группы динитрила адипиновой кислоты затрудняется, и наряду с гексаметилендиамином образуется значительное количество продукта неполного гидрирования — ϵ -аминокапронитрила.

В растворе ацетата натрия в уксусном ангидриде при 50° и давлении водорода 3,5 атм на скелетном никеле гексаметилендиамин был получен с почти количественным выходом, однако катализатор быстро разрушался и терял активность. В тех же условиях на скелетных $\text{Ni}-\text{Cr}$ - и Co -катализаторах выход гексаметилендиамина составил соответственно 77 и 25%⁵. Низкий выход диамина на кобальтовом катализаторе позволяет думать, что условия реакции (температура и давление водорода) не были оптимальными.

При гидрировании динитрилов, содержащих 2—3 атома углерода между нитрильными группами, первичный диамин не образуется⁴³ или получается с незначительным выходом^{21, 41, 43}.

В отдельных работах изучалось каталитическое восстановление динитрилов в паровой фазе. В этих условиях реакция сопровождается отщеплением нитрильной группы с образованием углеводорода и аммиака. При парофазном гидрировании динитрила терефталевой кислоты на катализаторах $\text{Ni}-\text{Cu}$ -кизельгур образуется 46% *p*-ксилола и 11% *p*-толунитрила⁴⁴.

Образование аминонитрилов из динитрилов наблюдается при проведении гидрирования в более мягких условиях, чем при получении диаминов. Следовательно, восстановление нитрильных групп протекает последовательно.

В табл. 2 приведены условия, в которых осуществлялось частичное восстановление динитрилов. Из табл. 2 видно, что аминонитрилы получались при невысоких давлении водорода² и температуре⁴⁵, большом разбавлении растворителем^{2, 3}, на малоактивном скелетном никеле, частично дезактивированном обработкой парами воды под давлением⁴⁶, добавкой меди или титана^{40, 46}, на никелевом катализаторе на носителе^{23, 47}, а также на никель- и кобальт-боридных катализаторах⁴⁰. Аминокапронитрил получался и при проведении реакции в присутствии уменьшенного количества катализатора⁴.

При восстановлении на никелевых и кобальтовых катализаторах в статических условиях до момента поглощения количества водорода, необходимого для восстановления одной нитрильной группы⁴⁵⁻⁴⁷, обычно наряду с аминонитрилом (25—60%), образуется значительное количество диамина (до 40%). Более селективно идет восстановление на

ТАБЛИЦА 2

Динитрил	Катализатор	Среда *	Температура, °С	Начальное давление водорода, атм	Выход, вес. %		Ссылки на литературу
					аминонитрил	диамин	
Адипиновый $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-скелетный	бутанол, 15	75—80	1,5—1,7	90	**	2
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-скелетный	бутанол, 15	75—80	1,5—1,7	50	25	48
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-скелетный	метанол, диоксан или без растворителя	комнатная	5	38—51	20	45
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-скелетный	метилаль, метанол или диоксан, 6 аммиак, 1,9	100	70	48	5	97
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-скелетный, обработанный водяным паром при 350°	аммиак, 2,5	80	100	58	14	46
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni:Ti-скелетный 43:7 вес. ч.	аммиак, 2	80	100	57	17	40
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni:Ti-скелетный 3:2 вес. ч.	аммиак, 2	60—80	100	51	13—14	40
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni:Ti-скелетный 12:1 вес. ч.	аммиак, 2	60	20	60	3	40
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni:Cu-скелетный 1:4 вес. ч.	аммиак, 5	80	100	56	16	46
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{NC}$	Fe:Cu-скелетный 1:1 вес. ч.	аммиак, 1,5	80	100	53	12	46
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Fe:Co-скелетный 19:1 вес. ч.	аммиак, 4	120	140—210	68	6	99
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-Al ₂ O ₃	аммиак, 4	120	140	52	22	23
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-кизельгур	аммиак, 4	120	140—210	51	17	47
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Ni-боридный	аммиак, 2	80	100	61	3	40
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Co-боридный	аммиак, 3	80	100	41	17	40
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CN}$	Co-кизельгур	аммиак, 4	120	140—210	52	42	99
Пимелиновый $\text{NC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CN}$	Ni-скелетный	метанол или диоксан	комнатная	5	40	30	45
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_5-\text{CN}$	Co-кизельгур	аммиак, 4	120	175	25	**	47
Азелаиновый $\text{NC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CN}$	Ni-скелетный	метанол, диоксан или без растворителя	комнатная	5	21—25	20—30	45
Себадиновый $\text{NC}-(\text{CH}_2)_8-\text{CN}$	Fe:Co-скелетный 12:2 вес. ч.	аммиак, 4	120	105—175	24	37	99
$\text{NC}-(\text{CH}_2)_8-\text{CN}$	Ni-Al ₂ O ₃	аммиак, 4	120	140	20	**	23

* Количество NH_3 указано в молях на 1 моль динитрила; количество растворителя — в объемах на объем динитрила.

** Выход не указан.

никельборидном катализаторе, модифицированном добавкой хрома: выход ϵ -аминокапронитрила — 61%, а диамина — 3%. На этом катализаторе поглощение водорода самопроизвольно прекращалось, несмотря на то, что значительная часть взятого в реакцию динитрила еще не прореагировала.

Было высказано предположение, что при снижении концентрации динитрила дальнейшее его гидрирование сильно замедляется вследствие адсорбционного вытеснения с поверхности катализатора образующимся аминонитрилом. В присутствии гексаметилендиамина степень превращения динитрила также снижается. При повышении температуры начинается восстановление второй нитрильной группы⁴⁰.

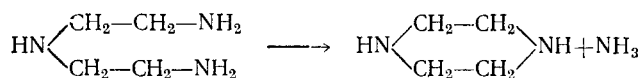
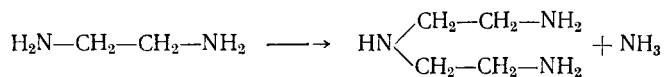
Ступенчатое гидрирование динитрила адипиновой кислоты было осуществлено и в проточных условиях на скелетном никель — титан — алюминиевом катализаторе. При этом относительное содержание аминонитрила и диамина в катализате в сильной степени зависело от скорости пропускания динитрила⁴⁶. В оптимальных условиях (при 60°, давлении водорода 20 атм, скорости подачи динитрила 45 мл/час) выход ϵ -аминокапронитрила составил ~60% и гексаметилендиамина — лишь 9%.

III. ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Есть предположение, что при каталитическом восстановлении нитрилов вторичные амины образуются путем дезаминирования первичных^{3, 4}. Так, при кипячении в присутствии палладиевой черни растворов бензиламина или β -фенилэтиламина^{49, 50} были получены вторичные амины, однако восстановлением бензонитрила и фенилацетонитрила на том же катализаторе в более мягких условиях — при 35° получались первичные амины⁵⁰.

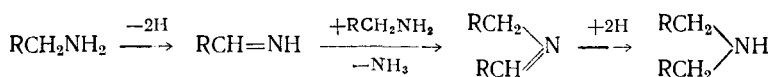
Мартин и Мартелл⁵¹ получили пиперазин при нагревании этилендиамина и диэтилентриамина до 150—160° в присутствии скелетного никеля. При дезаминировании диэтилентриамин в среде ксилола, тетралина, дипентена и без растворителя пиперазин был получен соответственно с выходами 17, 62, 73 и 53%.

Из этилендиамина в среде тетралина пиперазин был получен с выходом 39%. Авторы предположили, что в этом случае вначале образуется диэтилентриамин, который затем превращается в пиперазин:



При нагревании тетраметилендиамина до 160° в присутствии никеля на кизельгуре был получен пирролидин с выходом 87%⁵². Тем же методом в присутствии кислых катализаторов: SiO_2 , Al_2O_3 — SiO_2 , VPO_4 из пентаметилендиамина при 400° получен пиперидин с выходом 62%⁵³. Предложен также каталитический способ получения гексаметиленмина из гексаметилендиамина при температуре выше 200°⁵⁴.

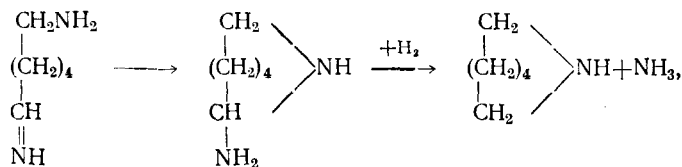
Киндлер⁵⁵ предположил, что промежуточными продуктами в процессе фитосинтеза пирролидинов и пиперидинов из диаминов являются аминокальдиимины, и предложил общую схему образования вторичных аминов из первичных:



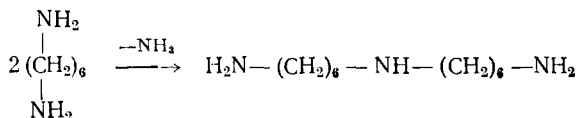
(Вначале дегидрируется $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$ -группа, затем при взаимодействии образующегося альдимида с амином получается основание Шиффа, которое далее гидрируется).

Зильберман и Скорикова⁴ кипячением гексаметилендиамина в течение 12 часов в присутствии скелетного никелевого катализатора получили смесь состава: 20% гексаметиленимида, 63% гексаметилендиамина и 17% высококипящего остатка. При повышении температуры восстановления динитрила адипиновой кислоты и увеличении продолжительности реакции выход гексаметилендиамина снижался, высококипящий остаток (содержащий в основном бисгексаметиленотриамин) увеличивался, однако выход гексаметиленимида оставался практически постоянным.

Авторы пришли к выводу, что вторичный циклический амин — гексаметиленимин — в этом процессе образуется через альдимин:



а вторичный линейный амин — бисгексаметиленотриамин — при дезаминировании диамина:



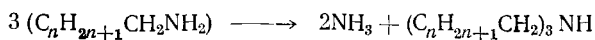
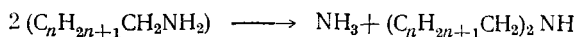
В работе Фрейдлина и Сладковой⁵⁶ было показано, что на скелетном никеле в оптимальных условиях восстановления динитрила адипиновой кислоты в гексаметилендиамин (температура 80—100°, давление водорода 100 атм) последний не дезаминируется, а бисгексаметиленотриамин и гексаметиленимин не изменяются и не взаимодействуют друг с другом. Дезаминирование гексаметилендиамина наблюдалось на скелетном никеле при 140°, скелетном кобальте — при 160°, на Ni/MgO — при 200°. На скелетном никеле выход гексаметиленимида достигал 32%, а N-(ε-аминогексил)-гексаметиленимида — 29%. На основании полученных результатов авторы заключили, что в оптимальных условиях каталитического восстановления динитрила адипиновой кислоты в гексаметилендиамин вторичные и третичные амины образуются не в результате дезаминирования первичного диамина, а по альдиминному механизму.

Таким образом, оптимальная температура дезаминирования первичных аминов выше, чем для восстановления нитрилов в первичный амин.

IV. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРИЛОВ

1. Механизм восстановления моонитрилов

Каталитическим восстановлением нитрилов на никелевом катализаторе при 180—350° Сабатье и Сендеран⁵⁷ получили смесь первичного, вторичного и третичного аминов. С повышением температуры наблюдалось увеличение выхода вторичного и третичного аминов, образование заметного количества углеводорода и выделение аммиака. Авторы предположили, что вторичный и третичный амины образуются путем дезаминирования:

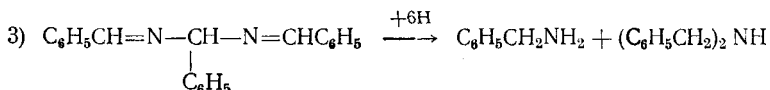
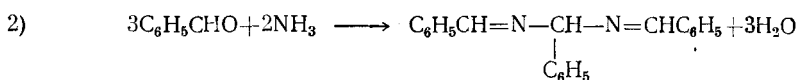
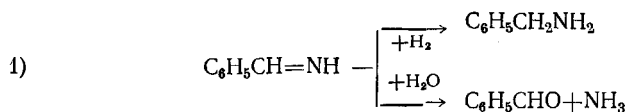


Образование сложной смеси аминов при каталитическом гидрировании нитрилов наблюдалось и в ряде других работ^{58, 59}.

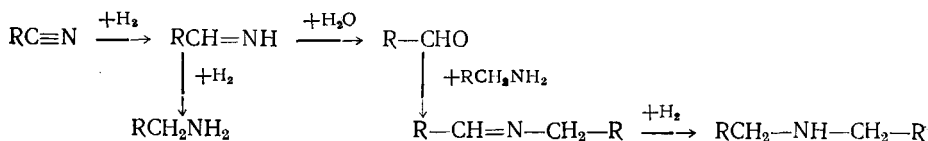
Для снижения образования вторичных аминов Розенмунд и Пфанкух⁶⁰ впервые проводили процесс в кислой среде. Из бензонитрила и фенилацетонитрила на катализаторе Pd/BaSO₄ в ледяной уксусной кислоте были получены первичные амины с выходом соответственно 80 и 73%. По мнению авторов, кислота связывает образующийся первичный амин, предотвращая его дезаминирование во вторичный и третичный амины. Карозерс и Джонс⁶¹ при восстановлении ароматических нитрилов на платине Адамса в среде уксусного ангидрида также получали только первичные амины (ацетильные производные).

Проведение реакции в сильноокислых средах, успешно применяемое в случае платиновых и палладиевых катализаторов, не приемлемо для никелевых и кобальтовых катализаторов, сильно разрушавшихся и терявших активность в этих условиях^{5, 62}.

Пааль и Герум⁵⁹ высказали предположение, что каталитическое восстановление нитрилов проходит через стадию образования альдими-на, а образование вторичного амина в этом процессе не является результатом дезаминирования первичного амина. Альдмин частично гидролизует в альдегид, который взаимодействует с аммиаком, образуя бис-шиффово основание; при гидрировании последнего получают первичный и вторичный амины:



Сравнивая состав продуктов гидрирования бензонитрила и фенилацетонитрила на никелевом катализаторе в присутствии фенилгидразина и без него, Рупе и Ходель⁶³ пришли к выводу, что верна лишь часть этой схемы (1), а бис-шиффово основание не образуется. Было также показано, что шиффово основание (бензальанилин) в аналогичных условиях легко и почти с количественным выходом восстанавливается во вторичный амин. На этом основании авторы заключили, что первичный амин получается только через альдмин, а вторичный амин — из шиффово основания, для образования которого необходимо превращение альдимины в альдегид:



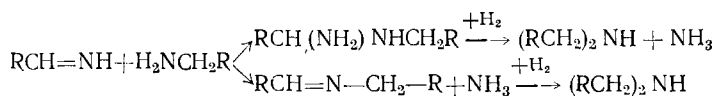
Превращение промежуточно образующихся альдиминов в альдегиды наблюдали Пьетра и Тринчера⁶⁴ при восстановлении ароматических

нитрилов на скелетном никеле в водно-спиртовой среде в присутствии гидразина (альдегиды выделялись в виде гидразонов). Выход альдегидов из бензонитрила, *о*-, *т*- и *р*-толунитрилов, α - и β -нафтонитрилов составил соответственно 81, 78, 82, 82, 69 и 59%.

Плинингер и Верст⁶⁵ получали семикарбазоны альдегидов в процессе гидрирования алифатических и ароматических нитрилов на скелетном никелевом и кобальтовом катализаторах в водной или водно-спиртовой средах.

Рупе и Бехерер⁶⁶ при восстановлении β -нафтонитрила на никелевом катализаторе в водно-спиртовой среде получили шиффово основание с выходом 70%, которое, вследствие малой растворимости в условиях реакции, не прогидрировалось во вторичный амин. При гидрировании α -нафтонитрила в сходных условиях шиффово основание не было выделено, легко растворимое, оно восстанавливалось во вторичный амин. Отсутствие шиффовых оснований в продуктах реакций восстановления других нитрилов авторы также объяснили тем, что эти соединения обычно растворимы и гидрируются во вторичные амины.

Схема образования вторичного амина, в которой предполагалось взаимодействие альдимины с альдегидом, была неприменима для случая восстановления нитрилов в безводной среде. Однако и при гидрировании нитрилов в неводных средах Браун, Блессинг и Цобель⁶⁷ получили смесь первичного и вторичного аминов, относительный выход которых изменялся в зависимости от природы и концентрации растворителя. Поэтому авторы предположили, что первичный амин образуется из альдимины, а вторичный — при конденсации альдимины с первичным амином:

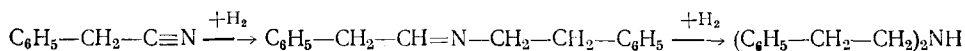


Следовало ожидать, что в присутствии растворителя образование вторичного амина снизится (вследствие уменьшения вероятности взаимодействия альдимины с первичным амином). Полученные экспериментальные данные подтвердили это предположение. При увеличении концентрации бензонитрила в декалине (или тетралине) с 34 до 91% выход бензиламина повышается с 44 до 72%, а выход *N*-фенилбензиламина снижался с 40 до 5%. В среде *n*-амилового спирта при таких же концентрациях нитрила было получено первичного амина соответственно 59 и 14%, а вторичного — 71 и 8%. Подобная же зависимость выхода первичного амина от концентрации нитрила наблюдалась при восстановлении фенилацетонитрила, α - и β -нафтонитрилов, *о*-, *т*- и *р*-толунитрилов. Однако в работе экспериментально не было доказано образование продукта конденсации альдимины с первичным амином и шиффова основания.

Восстанавливая бензонитрил и *р*-толунитрил на платине Адамса в абсолютном спирте, Карозерс и Джонс⁶¹ также получили смеси первичного и вторичного аминов.

Таким образом, результаты, полученные при каталитическом восстановлении нитрилов в безводных средах, согласовывались со схемой механизма образования вторичных аминов, предложенной Брауном с соавторами⁶⁷.

Киндлер и Пешке⁶⁸ впервые выделили из продуктов гидрирования фенилацетонитрила в безводной среде на Pd-черни шиффово основание, *N*- β -(фенилэтилиден)-фенилэтиламин, при восстановлении которого был получен ди-(β -фенилэтиламин):

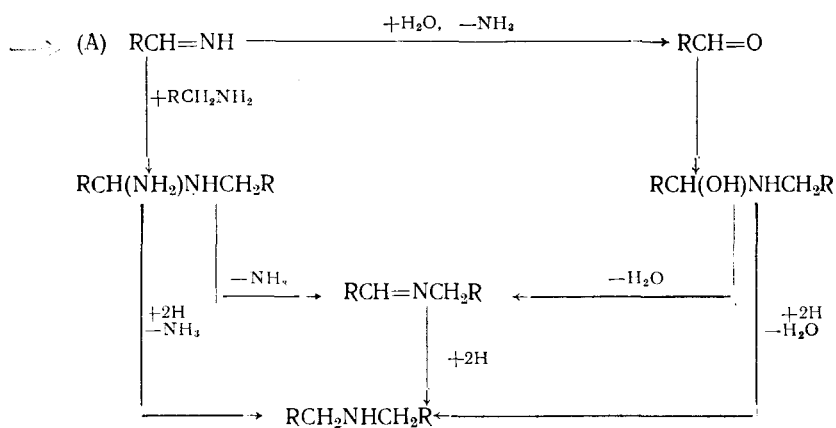


Образование шиффовых оснований, наряду с первичными и вторичными аминами, при восстановлении нитрилов на скелетных катализаторах отмечалось и в более поздних работах.

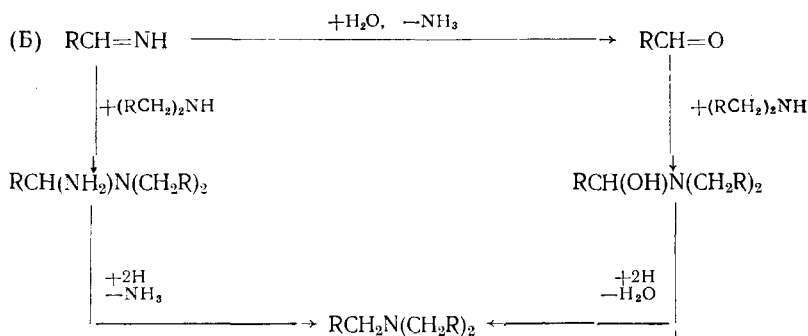
Чиварелли и Марини-Беттоло⁶⁹ при гидрировании на никеле Ренея 4-фенил-4-циан-N-метилпиперидина, наряду с первичным (85%) и вторичными аминами, получили шиффовое основание (выход 10%).

Киндлер и Гесс⁷⁰ предложили схемы возможных путей образования вторичных (схема А) и третичных аминов (схема Б) при восстановлении нитрилов в водных и безводных средах.

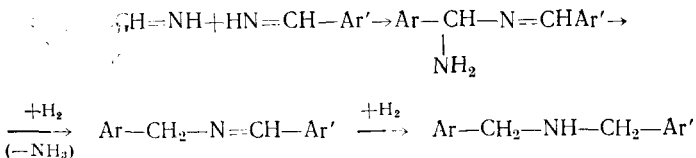
Согласно этим схемам вторичный амин получается при конденсации альдимины (в безводной среде) или альдегида (в водной среде) с первичным амином и последующим гидрогенолизом образующегося аддукта, либо превращением продукта конденсации в шиффовое основание, которое затем гидрируется:



Образование третичного амина происходит в результате гидрогенолиза продукта конденсации альдимины или альдегида со вторичным амином:



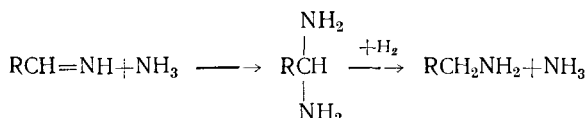
Джудей и Адкинс⁷¹ при восстановлении бензонитрила в присутствии ароматических аминов на скелетном никеле, наряду с другими продуктами, выделяли небольшое количество шиффовых оснований, содержащих преимущественно одинаковые ароматические радикалы, тогда как в шиффовом основании (и вторичном амине), полученном гидрированием бензонитрила в смеси с *p*-метоксибензонитрилом, содержались разные ароматические радикалы. Поэтому авторы предположили, что образование вторичных аминов в процессе восстановления нитрилов проходит не только по схеме Брауна⁶⁷, но и при конденсации двух молекул альдимины:



В ряде работ изучалось влияние строения нитрила и условий проведения процесса на выход первичного или вторичного аминов. Киндлер, Пешке и Брандт⁷² установили, что на Pd-черни в ледяной уксусной кислоте или 96%-ном этаноле фенилацетонитрил восстанавливается значительно медленнее бензонитрила. Из фенилацетонитрила были получены с высоким выходом вторичные амины (40—68%), в то время как из бензонитрила — главным образом первичный амин (выход 96—99%). Авторы заключили, что при медленном восстановлении нитрила большая часть промежуточно образующегося альдимида успевает прореагировать с первичным амином раньше, чем с водородом, что и приводит к возрастанию выхода вторичного амина.

Вайнанс и Адкинс⁷³ также пришли к выводу, что в процессе каталитического восстановления нитрилов возможны два пути образования вторичных аминов: при дезаминировании двух молекул первичного аммиака и взаимодействии альдимида с первичным амином по схеме Брауна⁶⁷. Дезаминирование первичных аминов (*n*-амиламина, циклогексиламина, β -фенилэтиламина) в присутствии никелевого катализатора проводили при температуре выше 160—170°⁷³. Авторы предполагают, что для образования шиффова основания из альдимида и аммиака не требуется применение катализатора, реакция протекает даже при комнатной температуре, и поэтому для повышения выхода первичного аммиака восстановление нитрилов нужно проводить в условиях, благоприятствующих гидрированию: в присутствии достаточного количества катализатора, при повышенных давлениях водорода и температуре.

Позднее Швеглер и Адкинс⁷⁴ предложили более эффективный способ повышения выхода первичных аминов. Воспользовавшись предложенной Брауном схемой образования вторичного амина они предположили, что в присутствии аммиака должно уменьшаться образование вторичного амина вследствие присоединения аммиака к альдиминому:

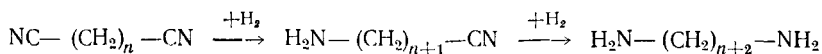


Авторы подтвердили это предположение экспериментально: при восстановлении нитрилов *n*-масляной и *n*-энантовой кислот в присутствии аммиака почти полностью подавлялось образование вторичных аминов. Этот метод получил затем широкое распространение.

Таким образом, результаты ряда исследований приводят к заключению, что каталитическое восстановление алифатических и ароматических мононитрилов в первичные и вторичные амины протекает по альдиминовому механизму. При повышенных температурах вторичные амины могут образоваться и путем дезаминирования первичных аминов.

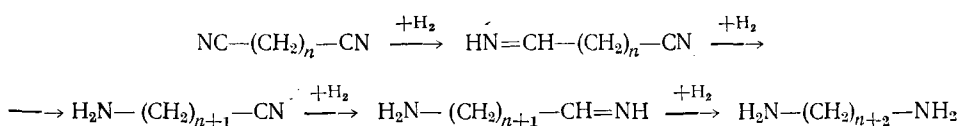
2. Механизм восстановления динитрилов

Образование аминонитрилов при каталитическом гидрировании динитрилов, несомненно, свидетельствует о одновременном восстановлении нитрильных групп:



Результаты ряда исследований указывают на альдиминный механизм восстановления обеих нитрильных групп. Плинингер и Верст⁶⁵ при гидрировании динитрилов на скелетных никеле и кобальте в водной или водно-спиртовой среде в присутствии семикарбазида получили семикарбазоны соответствующих цианальдегидов и диальдегидов: из динитрила янтарной кислоты — семикарбазоны β-цианпропионового альдегида (выход 60%) и янтарного диальдегида (выход 20%), из динитрила адипиновой кислоты — семикарбазон адиподиальдегида (выход 40%); из динитрила *о*-фталевой кислоты — семикарбазоны *о*-цианметилфенилуксусного альдегида (выход 40%) и *о*-фенилендиуксусного диальдегида (20%). Получение цианальдегида наряду с диальдегидом также указывает на ступенчатый характер каталитического восстановления динитрила.

Таким образом, образование первичного диамина при каталитическом восстановлении динитрила проходит через промежуточные стадии образования альдиминов:



Имеющиеся в литературе данные о влиянии аммиака на состав продуктов гидрирования динитрилов согласуются со схемой, предложенной Швеглером и Адкинсом⁷⁴, в которой предполагается взаимодействие промежуточно образующегося альдимина с аммиаком, приводящее в конечном счете к повышению выхода первичного амина.

На примере восстановления динитрила адипиновой кислоты в статических условиях в присутствии различных катализаторов показано, что наличие аммиака в сфере реакции благоприятствует образованию первичного диамина.

Зильберман и Скорикова⁴ установили, что в присутствии скелетного никеля уменьшение количества NH_3 с 9 до 3 молей на 1 моль динитрила приводит к снижению выхода диамина с 82 до 72%. При гидрировании динитрила адипиновой кислоты в присутствии аммиака на кобальтборидном катализаторе Полковников, Фрейдлин и Баландин⁴² получили гексаметилендиамин с выходом до 94%, тогда как без аммиака он составил 71%.

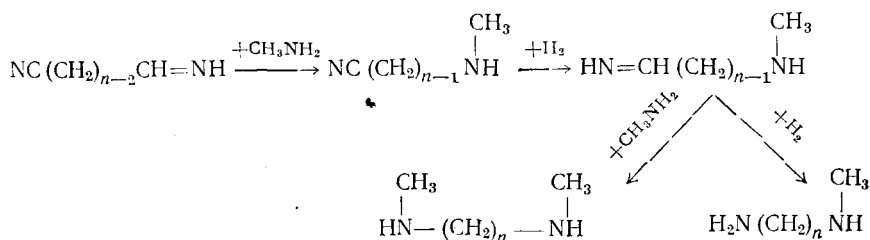
Фрейдлин, Сладкова и Энглина⁷⁵ на катализаторах: скелетные никель и кобальт, никель на окиси магния, никель на алюмосиликате, наблюдали резкое возрастание выхода вторичных аминов и снижение выхода гексаметилендиамина при проведении реакций без аммиака.

В проточных условиях на скелетном никелевом катализаторе при повышении концентрации аммиака с 10 до 20—30% выход гексаметилендиамина возрос с 40 до 65%⁷.

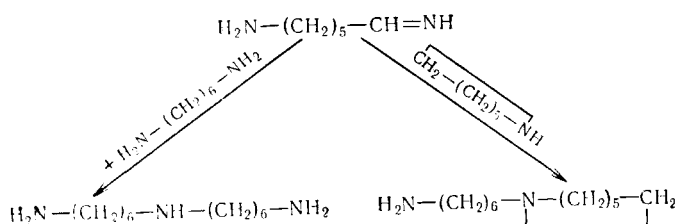
Такая же зависимость выхода первичных и вторичных аминов от наличия аммиака в зоне реакции наблюдалась и при гидрировании динитрила адипиновой кислоты в проточных условиях на скелетном кобальте⁸ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ³⁹. Отмечена зависимость выхода первичного диамина от количества аммиака, введенного в зону реакции, и в ряде работ по каталитическому восстановлению динитрилов терефталевой и изофталевой кислот^{13–16}, динитрилов *p*-, *m*- и *о*-фенилендиуксусных кислот^{10–12} (см. табл. 1).

Биггс и Бишоп⁷⁶, исследуя восстановление динитрилов адипиновой и себаценовой кислот на скелетном никеле в среде жидкого метиламина, получили смешанные первично-вторичные амины, выход которых с увеличением молярного отношения метиламин:динитрил возрастал. Наряду с *N*-метилгексаметилен- или *N*-метилдекаметилендиаминами

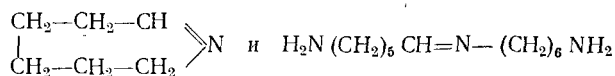
наблюдалось образование N,N'-диметилгекса- и N,N'-диметилдекаметилендиаминов. Получение смешанных первично-вторичных и дивторичных аминов легко представить себе как результат взаимодействия альдимины с метиламином:



Подобно этому, при восстановлении динитрила адипиновой кислоты в среде гексаметилендиамина наблюдалось увеличение образования бисгексаметилентриамина⁴⁰ и повышение выхода 1-амино-6-гексаметилениминогексана⁵⁶ в присутствии введенного гексаметиленмина:

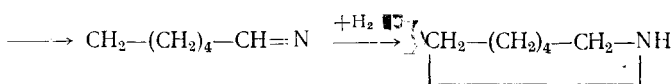
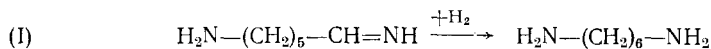


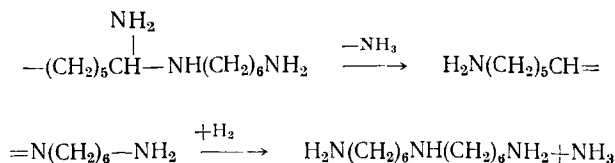
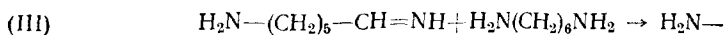
В работе Зильбермана, Калугина и Переплетчиковой⁷⁷ было установлено наличие в техническом гексаметилендиамина небольших количеств N-алкилальдиминов:



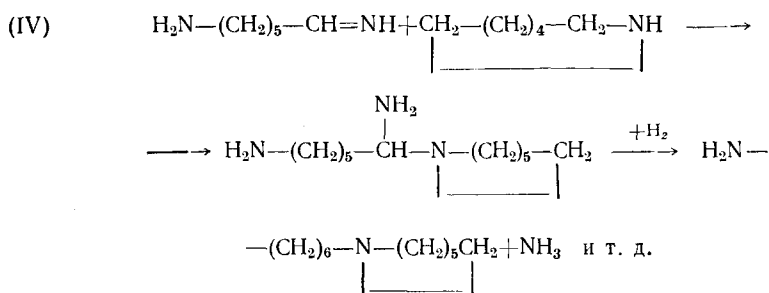
Все эти данные указывают на то, что при каталитическом восстановлении динитрилов вторичные амины, вероятно, получаются через стадию образования шиффова основания (из альдимины и амина), которое затем гидрируется.

В процессе восстановления динитрила образование вторичного амина может происходить в результате как межмолекулярного, так и внутримолекулярного взаимодействия альдиминной и аминной групп, что делает возможным получение не только линейных, но и циклических вторичных аминов. Например, гидрированием динитрила адипиновой кислоты получают следующие амины:





Третичный амин образуется при реакции альдимины с вторичным амином:

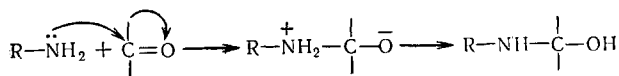


Из уравнений (I) — (IV) видно, что аминокальдимин является общим промежуточным продуктом при образовании как первичного, так и вторичных и третичных аминов. Следовательно, образование первичного диамина, вторичных и третичных аминов — конкурирующие направления процесса восстановления динитрила и отношение

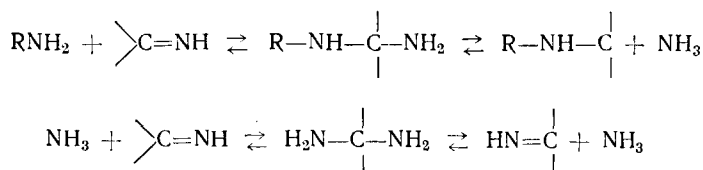
$$\frac{\text{первичный амин}}{\text{сумма вторичных и третичных аминов}}$$

должно зависеть от относительных скоростей конкурирующих реакций: гидрирования альдимины и присоединения альдимины к амину (с последующим гидрированием шиффова основания).

Известно, что образование шиффова основания из альдегида и первичного амина проходит легко даже при комнатной температуре в отсутствие катализатора⁷⁸. Механизм этой реакции заключается в том, что основание атакует электрофильный атом углерода карбонильной группы с одновременным смещением его π -электронов к кислороду:



В данном случае в растворе взаимодействуют два основания: более сильное — амин и более слабое — кетон. Эта реакция обратима, а следовательно, выход продуктов реакции зависит от кислотности (или основности) среды^{79, 80}. Альдимины являются электронными изологами карбонильных соединений, поэтому можно предположить, что взаимодействие альдимины с аминами или аммиаком протекает аналогично реакции карбонильных соединений с аминами:



Применение сильно щелочных сред, в частности аммиака, должно подавлять образование шиффовых оснований, и, следовательно, вторичных и третичных аминов.

Таким образом, при восстановлении нитрилов в присутствии аммиака, вследствие уменьшения возможности образования шиффовых оснований и увеличения реакционной способности альдиминов, создаются условия, благоприятствующие получению первичных аминов.

V. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИНИТРИЛА НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

Помимо условий проведения процесса и природы катализатора, направление каталитического гидрирования нитрилов зависит и от их структуры.

Бензонитрил быстро восстанавливается на никелевом катализаторе при 115—120°, а нафтонитрилы крайне медленно, и для ускорения реакции необходимо повышать температуру до 180—190°⁶⁷.

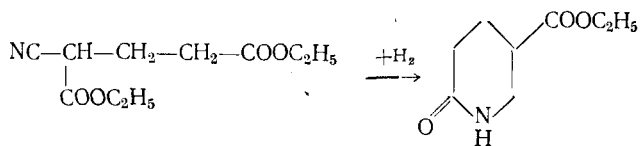
Влияет и положение заместителей. При восстановлении нитрилов *о*-, *т*- и *р*-толуиловой кислот выход первичных аминов составил соответственно 61, 54 и 41%, в случае ω -метокси-*о*- и ω -метокси-*р*-толуонитрилов — 44 и 20%, α - и β -тетраилцианидов — 70 и 47%⁶⁷. Отмечено активирующее влияние фенильной группы: в одинаковых условиях восстановления из фенилпропионитрила, фенилацетонитрила и бензонитрила получены первичные амины с выходом, соответственно, 21, 36 и 41%.

Жадо и Брэн⁹¹ установили, что на скелетном медном катализаторе при 180—200° бензонитрил превращается в первичный и вторичный амины, тогда как фенилацетонитрил не восстанавливался даже при повышении температуры до 260°.

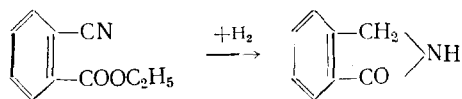
Влияние строения нитрила на направление процесса наблюдается и при каталитическом восстановлении кремнийорганических нитрилов: в одинаковых условиях гидрирования первичный амин получается с более высоким выходом (81%) из γ -цианпропилтриэтоксисилана, чем из β -цианэтилтриэтоксисилана (68%)⁸². Это различие, по-видимому, связано с положением CN-группы относительно атома кремния⁸³.

Алкильные группы у атома кремния оказывают экранирующее влияние при восстановлении сим.-ди(γ -цианпропил)-тетраалкилдисилоксанов: с удлинением алкильной боковой цепи выход первичного диамина снижался. Например, при гидрировании в одинаковых условиях $[\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$, $[\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2$ и $[\text{NC}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2$ были получены соответствующие сим.-ди(δ -аминобутил)-тетраалкилдисилоксаны с выходом 92, 87 и 70%²⁰.

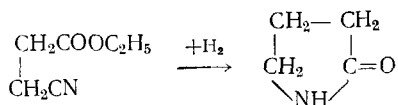
Направление гидрирования особенно сильно зависит от строения нитрила, когда в положении 3, 4 или 5 (относительно нитрильной группы) имеется вторая реакционноспособная группа (карбонильная, карбоксильная, карбэтоксильная, гидроксильная и нитрильная). В этом случае процесс сопровождается циклизацией. Примеры таких превращений многочисленны. Например, при восстановлении диэтилового эфира β -цианглутаровой кислоты на скелетном никеле при 100° и давлении водорода 900 атм Кельш⁸⁴ получил 5-карбэтоксипиперидон-2:



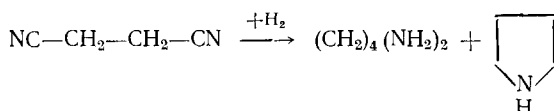
Ватанабе⁸⁵ наблюдал при восстановлении *о*-этилового эфира нитрила фталевой кислоты на катализаторе никель — медь/силикагель при 260° образование циклического продукта с выходом 73,7%:



При восстановлении γ -этилового эфира нитрила пропионовой кислоты на скелетном никелевом катализаторе при 90° и начальном давлении водорода 70 атм в среде этилового спирта, насыщенного аммиаком, Линн⁸⁶ получил 2-пирролидон с выходом 91%:



Пропуская пары динитрила янтарной кислоты в токе водорода при $180-200^\circ$ над никелевым катализатором, Годьон⁸⁷ наблюдал образование небольших количеств тетраметилендиамина и пирролидина:

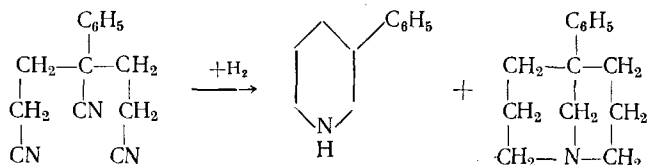


При гидрировании динитрила янтарной кислоты в среде жидкого аммиака на скелетном никелевом катализаторе при 140° были выделены пирролидин и тетраметилендиамин с выходами 45 и 20% соответственно²¹. В другой работе⁴³ восстановлением динитрила янтарной кислоты на скелетном никеле при 75° пирролидин и тетраметилендиамин были получены с выходом 70 и 5%.

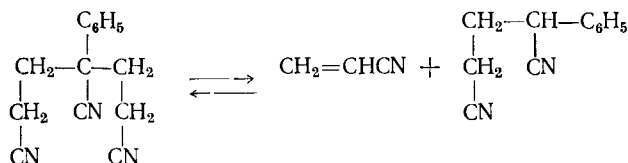
В патенте²² указывается, что при восстановлении динитрила глутаровой кислоты в присутствии скелетного никеля или кобальта на кизельгуре при 172° получается только пиперидин (выход 83%). При снижении температуры до 125° в присутствии кобальта на кизельгуре или на окиси алюминия, наряду с пиперидином образуется пентаметилендиамин (выход 41,5%). Снижение выхода пиперидина и появление в продуктах реакции диамина наблюдалось и при уменьшении продолжительности реакции.

Восстановлением глутаронитрила на скелетном кобальте в среде аммиака получены пиперидин и пентаметилендиамин с выходами, соответственно, 35 и 55%⁴¹, тогда как из динитрилов пимелиновой, азелаиновой, себаценовой и декандикарбоновой кислот — исключительно первичные диамины с почти количественным выходом. На скелетном никеле из динитрилов пимелиновой, азелаиновой, себаценовой, нонандикарбоновой, декандикарбоновой и брассиловой кислот выход первичных диаминов составил 85—90%^{41, 88}.

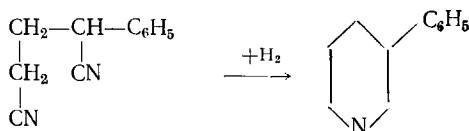
Баджер, Кук и Уокер⁸⁹ при гидрировании 1,3,5-трифенил-3-фенилпентана над хромитом меди при $220-230^\circ$ и начальном давлении водорода 175 атм наблюдали образование β -фенилпиперидина (10%) и 5-фенил-1-азабициклононана (15%):



Существует предположение, что неустойчивый трицианид распадается на винилицианид и дицианид⁹⁰:

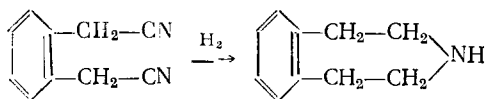


и β-фенилпиридин получается при восстановлении дицианида:

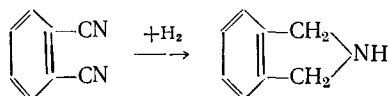


При восстановлении динитрила адипиновой кислоты на скелетных никеле или кобальте образуется смесь, состоящая в основном из первичного диамина, а также вторичных аминов — линейного и циклического (до 30%).

Каталитическим восстановлением динитрилов *m*- и *p*-фенилендиуксусных кислот с высоким выходом получают соответствующие первичные диамины^{10, 12, 47}, тогда как из *o*-фенилендиуксусного динитрила наряду с первичным диаминном образуется вторичный циклический амин — «бензогексаметиленимин» с выходом до 83%¹¹:



Из динитрилов *m*- и *p*-фталевой кислот получают, соответственно, *m*- и *p*-ксилилендиамины^{13-16, 43}, в то время как из *o*-фталевого динитрила — исключительно циклический амин (дигидроизоиндол)⁴³:



Таким образом, динитрилы, в молекуле которых нитрильные группы разделены тремя или четырьмя атомами углерода, восстанавливаются в смесь циклического и линейных аминов; наличие в молекуле ароматического (или жирноароматического) *o*-динитрила двух атомов углерода между CN-группами, фиксированных в бензольном ядре, значительно облегчает образование цикла.

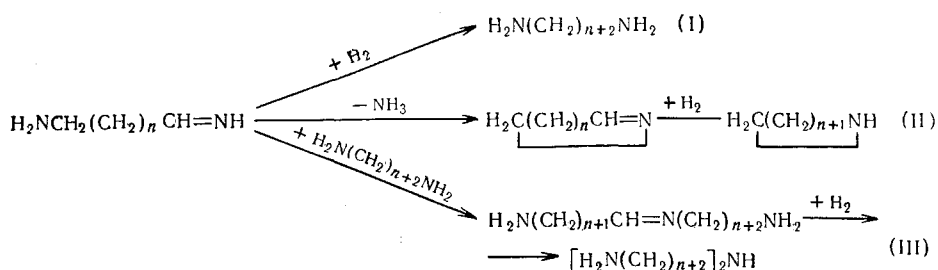
Когда между нитрильными группами находятся только два атома углерода (что благоприятствует образованию ненапряженного N-гетероцикла), получают почти исключительно циклические продукты⁴³.

Из динитрилов адипиновой, глутаровой, янтарной и *o*-фталевой кислот в оптимальных условиях выход первичного диамина составил соответственно 90, 55, 5 и 0%, а выход вторичного циклического амина — 5, 35, 70 и 90%⁴¹. Следовательно, склонность к образованию циклического вторичного амина при восстановлении возрастает в ряду динитрилов:

адипиновый < глутаровый < янтарный < *o*-фталевый.

Влияние строения динитрила на направление реакции восстановления заключается, по-видимому, в изменении соотношения скоростей

конкурирующих реакций I и II — гидрирования альдимины и внутримолекулярного взаимодействия альдиминной группы с первичной аминной (с последующим гидрированием шиффова основания):



В случае алифатических α,ω -динитрилов с 7—12 атомами углерода, а также *m*- и *p*-замещенных ароматических динитрилов преобладает гидрирование альдимины, внутримолекулярного взаимодействия альдиминной и аминной групп не происходит. При восстановлении динитрилов с двумя атомами углерода между нитрильными группами преобладает второе направление реакции (образование циклического амина). При этом ни применение селективно действующего скелетного кобальтового катализатора, ни проведение реакции в среде аммиака не могут направить процесс в сторону образования первичного амина⁴³.

В промежуточном случае — при восстановлении динитрилов, имеющих 3—4 атома углерода между нитрильными группами, наблюдается одновременное протекание процесса по трем направлениям (I), (II) и (III).

Имеющиеся данные показывают, что строение молекулы динитрила оказывает большое влияние на направление процесса.

VI. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

Относительный выход первичных и вторичных аминов в процессе каталитического восстановления динитрилов зависит не только от условий проведения реакции и строения молекулы динитрила, но и от природы катализатора.

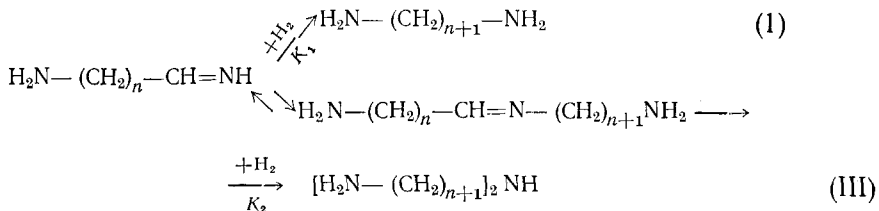
Более высокая селективность действия скелетного кобальта по сравнению со скелетным никелем (в отношении образования первичных аминов) была отмечена еще при изучении каталитического восстановления мононитрилов^{91, 92}. При гидрировании алифатических, ароматических и кремнийорганических динитрилов в присутствии скелетного кобальтового катализатора первичные диамины также всегда получаются с более высоким выходом, чем на скелетном никеле^{7, 8, 17, 41}. Например, восстановлением адипонитрила на никеле в оптимальных условиях было получено 75—78% гексаметилендиамина, 10—14% гексаметиленимины и 10—15% остатка, состоящего в основном из бисгексаметиленотриамины^{41, 75}. На кобальтовом катализаторе гексаметилендиамин может быть получен с почти количественным выходом, а циклического вторичного амина образуется не более 3—5%. Выход первичных диаминов из динитрилов пимелиновой, азелаиновой, себаиновой и декандикарбоновой кислот на скелетных никеле и кобальте достигает соответственно 85 и 95%⁴¹.

Кобальтовые катализаторы проявляют более высокую избирательность действия независимо от метода их приготовления (скелетный, боридный, на носителе)^{42, 56}. Эта закономерность сохраняется и при проведении реакции в отсутствие аммиака (т. е. в условиях, благоприят-

Мэкстед и Уокер⁹³ связывали дезактивирование металлических катализаторов пиридином и пиперидином в реакциях гидрирования с наличием свободной пары электронов у атома азота, обуславливающим сильную адсорбцию этих оснований на катализаторе. Это положение согласуется с данными работы Баджера, Джексона и Сассе⁹⁴, которые нашли, что скорость гидрирования *транс*-кетоновой кислоты на скелетном никеле заметно снижается в присутствии пиридина и 2,2'-дипиридила. Пиридин оказался более «токсичным», чем 2,2'-дипиридил.

$$2 \text{ Pyridine} \xrightarrow{-\text{H}_2} \text{Biphenylene}$$

Выше было отмечено, что выход вторичных аминов (циклического и линейного) зависит от относительной скорости образования шиффовых оснований (и их последующего гидрирования). Образование циклического шиффова основания определяется почти исключительно строением гидрируемого динитрила, в то время как скорость образования линейного шиффова основания в значительной степени зависит от условий проведения реакции (введение аммиака, разбавление растворителем, природа катализатора). Если взаимодействие альдимины с амином протекает с большой скоростью, то лимитирующей стадией процесса получения линейного вторичного амина является гидрирование шиффова основания. В этом случае направление процесса восстановления динитрила определяется соотношением скоростей конкурирующих каталитических реакций — гидрирования аминокальдимины (I) и гидрирования линейного шиффова основания (III):



3* 683

лизаторах основным продуктом восстановления динитрилов (с числом углеродных атомов между CN-группами более 3) является первичный амин. Следовательно, можно предположить, что на Ni- и Co-катализаторах скорость реакции (I) превышает скорость реакции (III). С этой точки зрения высокая избирательность действия кобальтового катализатора, по сравнению с никелевым, может быть объяснена большим различием в его способности адсорбировать альдимин и шиффово основание.

Специфичность действия кобальтового катализатора не может проявиться при восстановлении динитрилов с короткой цепочкой. При $n=2$, вследствие большей склонности молекулы к циклизации, преобладает реакция (II).

Природа носителя катализатора также оказывает влияние на направление процесса⁷⁵.

Можно предположить, что все реагирующие компоненты в реакциях (I), (II) и (III) нуждаются в активировании. Для превращения альдимины в первичный амин, кроме водорода, нужно активировать альдиминную группу. В отличие от этого, для превращения альдимины во вторичный амин необходимо активировать две электронодонорные имино- и амино-группы.

Следовало ожидать, что подбирая в качестве носителей никелевых катализаторов вещества, способные быть акцепторами электронов, можно направить процесс восстановления нитрилов в сторону образования вторичных и третичных аминов. Специфическое действие такого носителя должно сказаться в усилении адсорбции катализатором $=NH$ — и NH_2 -групп реагирующих молекул, и, следовательно, — в изменении относительных скоростей конкурирующих реакций (I), (II) и (III). Действительно, на никелевых катализаторах, нанесенных на кислые (алюмосиликат, силикагель, окись алюминия) или амфотерные носители (окиси циркония, титана, молибдена и вольфрама), резко возрастает образование вторичных и третичных аминов⁷⁵.

Значительный выход вторичных аминов в присутствии никелевых катализаторов на кислых и амфотерных носителях можно объяснить также тем, что на поверхности такого катализатора незамещенный альдимин слишком сильно адсорбируется (отравление катализатора), а слабее адсорбируемое шиффово основание гидрируется быстрее.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Преображенский, А. М. Полякова, С. Р. Рафиков, ЖОХ, 12, 518 (1942).
2. Б. А. Арбузов, Е. А. Пожилцова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 65.
3. Е. И. Сяльченко, Л. Г. Кролик, Труды ВНИГИ, вып. 1, М., Гостоптехиздат, 1948 г., стр. 133.
4. Е. Н. Зильберман, З. Д. Скорикова, Материалы Всес. совещ. по гетерогенному катализу в химической промышл., М., 1955, стр. 471.
5. F. E. Gould, G. S. Jonson, A. F. Ferris, J. Org. Chem. 25, 1658 (1960).
6. H.—F. Piepenbrink, Ann., 572, 92 (1950).
7. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева, Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 166.
8. П. А. Мошкин, Е. Д. Преображенская, Л. Д. Перцов, Хим. промышл. 1958, № 7, 11.
9. B. S. Biggs, W. S. Bishop, Синтезы органич. препаратов. ИЛ, 1953, Сб. 4, стр. 145.
10. P. Ruggli, B. B. Bussemaker, W. Müller, A. Staub, Helv. chim. Acta, 18, 1392 (1935).
11. P. Ruggli, H. Reichwein, Там же, 20, 925 (1937).
12. P. Ruggli, H. Steiger, P. Schobel, Там же, 28, 674 (1945).
13. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Т. А. Сладкова, ДАН, 112, 880 (1957).
14. Д. В. Сокольский, Н. И. Щеглов, Л. Ф. Толстикова, Вестн. АН Каз. ССР, 1959, № 6, 92.
15. А. М. Сокольская, А. Д. Меерович, Н. И. Щеглов, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, сер. химич. 1959, вып. 2(16), 93.

16. Н. И. Щеглов, Д. В. Сокольский, А. А. Ищенко, Там же, **1961**, 1(19), 91.
17. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Г. И. Кудрявцев, Т. И. Шейн, Е. Н. Зильберман, Р. Г. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1713.
18. Д. В. Сокольский, Ф. Бижанов, Изв. АН КазССР, **1959**, вып. 2(16), 101.
19. S. B. Sresck, J. Org. Chem., **18**, 1689 (1953).
20. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Г. И. Кудрявцев, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовин, Т. И. Шейн, ДАН, **129**, 1064 (1959).
21. H. P. Schulz, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2666 (1948).
22. Англ. пат. 768257 (1957); С. А., **51**, 16565 (1957).
23. Ам. пат. 2208598 (1940); С., **1941**, I, 448.
24. Ам. пат. 2502348 (1950); С. А., **44**, 4607 (1950).
25. Итал. пат. 431571 (1950); С. А., **44**, 1412 (1950).
26. Канад. пат. 408981 (1942); С. А., **37**, 1447 (1943).
27. Канад. пат. 408983 (1942); С. А., **37**, 1449 (1943).
28. Ам. пат. 2166183 (1939); С. А., **33**, 8211 (1939).
29. Франц. пат. 1108166 (1956); С., **1957**, 798.
30. Герм. пат. 648297 (1937); С. А., **31**, 7067 (1937).
31. Ам. пат. 2657239 (1954); С. А., **48**, 12793 (1954).
32. Франц. пат. 866545 (1942); С., **1942**, II, 99.
33. Ам. пат. 2532277 (1951); С. А., **45**, 3413 (1951).
34. Англ. пат. 526496 (1939); С., **1941**, II, 809.
35. Англ. пат. 490922 (1939); С. А., **33**, 993 (1939).
36. Ам. пат. 2166150 (1939); С. А., **33**, 8211 (1939).
37. Ам. пат. 2166151 (1939); С. А., **33**, 8211 (1939).
38. Ам. пат. 2166152 (1939); С. А., **33**, 8211 (1939).
39. З. С. Ванюшина, М. С. Вилесова, Г. А. Чистякова, Хим. промышл., **1958**, № 4, 205.
40. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 151.
41. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, ДАН, **143**, 625 (1962).
42. Б. Д. Полковников, Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1488.
43. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Там же, **1959**, 1859.
44. M. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi), **79**, 1302 (1958).
45. Ф. М. Мандросова, А. А. Стрепихеев, Химич. волокна, **1959**, № 4, 6.
46. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Т. А. Сладкова, Д. И. Лайнер, Л. Г. Емельянов, ЖПХ, **32**, 1600 (1959).
47. D. D. Coffmann, N. L. Cox, E. L. Martin, W. E. Mochel, F. J. V. Natta, J. Polymer. Sci., **3**, 85 (1948).
48. Ф. М. Мандросова, Кандид. диссертация, МХТИ им. Менделеева, М., 1959.
49. K. Kindler, W. Peschke, Lieb. Ann., **485**, 116 (1931).
50. K. W. Rosenmund, Jordan, Ber., **58**, 51 (1925).
51. W. B. Martin, E. Martell, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1817 (1948).
52. Ам. пат. 2952688 (1960); С. А., **55**, 13444 (1960).
53. Англ. пат. 755534 (1956); С. А., **51**, 16565 (1957).
54. Герм. пат. 738448 (1943); С. А., **38**, 4273 (1944).
55. K. Kindler, Ann., **485**, 113 (1931).
56. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 336.
57. P. Sabatier, J.-B. Senderens, C. r., **140**, 482 (1905).
58. C. Paal, J. Gerum, Ber., **42**, 1554 (1909).
59. H. Rupe, E. Glenz, Helv. chim. Acta, **5**, 937 (1922).
60. K. W. Rosenmund, E. Pfankuch, Ber., **56**, 2258 (1923).
61. W. H. Carothers, G. A. Jones, J. Am. Chem. Soc., **47**, 3051 (1925).
62. H. Adkins, Reaction of hydrogen with organic compounds on copper-chromium oxide and Nickel catalysts, Madison, Wisconsin, 1937, стр. 53.
63. H. Rupe, E. Hodel, Helv. chim. Acta, **6**, 685 (1923).
64. S. Pietra, C. Trinchera, Gazz. chim. Italiana, **85**, 1705 (1955).
65. H. Plieninger, G. Werst, Ber., **88**, 1956 (1955).
66. H. Rupe, F. Becherer, Helv. chim. Acta, **6**, 880 (1923).
67. J. V. Braun, G. B. Blessing, F. Zobel, Ber., **56**, 1988 (1923).
68. K. Kindler, W. Peschke, Lieb. Ann., **485**, 116 (1931).
69. S. Chiavarelli, G. B. Marini-Bettolo, Gazz. Chim. Italiana, **86**, 515 (1955).
70. K. Kindler, F. Hess, Arch. Pharm., **271**, 439 (1933).
71. R. Juday, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4559 (1955).
72. K. Kindler, W. Peschke, E. Brandt, Ber., **68**, 2241 (1935).
73. C. W. Winans, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 307 (1932).
74. E. J. Schwoegler, H. Adkins, Там же, **61**, 3499 (1939).
75. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Ф. Э. Энглина. Кинетика и катализ, **3**, 412 (1962).
76. B. S. Biggs, W. S. Bishop, Ind. Eng. Chem., **41**, 709 (1947).
77. Е. Н. Зильберман, А. А. Калугин, Е. М. Переpletчикова, ЖОХ, **32**, 905 (1962).

78. H. R. Henze, D. D. Humphreys, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2878 (1942).
79. J.-B. Conant, P. D. Bartlett, Там же, **54**, 2881 (1932).
80. F. H. Westheimer, Там же, **56**, 1962 (1934).
81. J. Jadot, R. Braine, Bull. Soc. roy. Sci. Liège, **25**, (1), 79 (1956).
82. В. М. Вдовин, Р. Султанов, Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2007.
83. В. М. Вдовин, А. Д. Петров, Усп. химии, **31**, 793 (1962).
84. C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2458 (1943).
85. K. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi), **76**, 888 (1955).
86. J. W. Linn, J. Org. Chem., **21**, 578 (1956).
87. M. G. Gaudion, Bull., (4), **7**, 824 (1910).
88. И. Б. Афанасьев, Г. Б. Овакимян, Т. Н. Еремина, И. Б. Воронина, Л. К. Смайлс, А. А. Беэр, Хим. промыш., **1962**, 709.
89. G. M. Badger, J. W. Cook, T. Walker, J. Chem. Soc., **1949**, 1141.
90. C. K. Ingold, W. J. Powell, Там же, **119**, 1976 (1921).
91. W. Reeve, W. M., Eareckson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3299 (1950).
92. А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1878.
93. E. B. Maxted, A. G. Walker, J. Chem. Soc., **1948**, 1093.
94. G. M. Badger, G. D. F. Jackson, W. H. Sasse, Там же, **1960**, 4438.
95. G. M. Badger, W. H. Sasse, Там же, **1956**, 616.
96. Ам. пат. 2773902 (1958); РЖХим., **1958**, 51258 П.
97. Ам. пат. 2762835 (1958); РЖХим., **1958**, 58328 П.
98. B. V. Aller, J. Appl. Chem., **7**, 130 (1957).
99. Ам. пат. 2257814 (1941); С., **1945**, I, 1298.

Ин-т органической химии АН СССР
им. Н. Д. Зелинского