

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 катализитического 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 катализитическое восстановление динитрилов в диамины.

В литературе имеется также ряд работ по неполному восстановлению динитрилов. Получение нитрилов ω -аминокислот катализитическим 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 катализитическому восстановлению динитрилов, эти данные до настоящего времени не были обобщены.

II. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Условия гидрирования алифатических, ароматических и кремний-органических динитрилов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, 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}, приготвляемые 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 адициновой 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 адициновой кислоты в проточных условиях скелет-

ТАБЛИЦА 1

Димитил		Катализатор	Среда*	Температура, °C	Давление во- дорода, atm		Внешний диаметр, % теор.	Ссылки и литература
1	2				3	4	5	
NC—(CH ₂) ₂ —CN	NC—(CH ₂) ₂ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 7	140	120	20	21	
NC—(CH ₂) ₂ —CN	NC—(CH ₂) ₂ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 5	70	125	5	40	
NC—(CH ₂) ₃ —CN	NC—(CH ₂) ₃ —CN	Соскелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	100	120	55	41	
NC—(CH ₂) ₃ —CN	NC—(CH ₂) ₃ —CN	Co-Al ₂ O ₃	аммиак, 18	125	240	42	22	
Сокиселтур		Сокиселтур	метанол, 0,2 и аммиак, 23	125	210	41	22	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Pd-PtO	абс. спирт или диоксан + H ₂ SO ₄	комнатная	1,6	70—80	1	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Pd-PtO	абс. спирт или диоксан + HCl	комнатная	1,6	98	1	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	бутианол, 15	100—110	80—100	83—85	2	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-Co-скелетный	аммиак, 2—4	170—190	100	70	3	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-Fe-Mo-скелетный	аммиак, 2—4	170—190	100	70	3	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 5—6	90—140	70	82	4	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	аммиак, 3	80	100	78	41, 56	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	без аммиака	50	3,5	52	56	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-Cr-скелетный	(CH ₃ CO) ₂ O + NaOH	50	3,5	100	5	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Соскелетный	(CH ₃ CO) ₂ O + NaOH	50	3,5	77	5	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Соскелетный	метанол, 3 и аммиак, 2	85—90	100	25	5	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Соскелетный	аммиак, 2	110	110	94	41, 56	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Соскелетный	без аммиака	120	110	74	56	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-MgO	аммиак, 3	80	120	78	56	
NC—(CH ₂) ₄ —CN	NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-MgO	без аммиака	90	115	40	56	
Co-MgO	Co-MgO	Co-MgO	без аммиака	120	120	60	56	
Ni-алюмосиликат	Ni-алюмосиликат	Ni-алюмосиликат	аммиак, 3	110	120	40	56	
Ni-SiO ₂	To же	Ni-SiO ₂	без аммиака	80	120	25	56	
Ni-WO ₃	To же	Ni-WO ₃	»	100	100	17	75	
Ni-ZnO ₂	To же	Ni-ZnO ₂	»	95	100	24	75	
Ni-TiO ₂	To же	Ni-TiO ₂	»	95	100	8	75	
Ni-Al ₂ O ₃	To же	Ni-Al ₂ O ₃	»	95	100	7	75	
Ni-боридный	аммиак, 3	Ni-боридный	аммиак, 3	120	120	6	75	
Со-боридный	аммиак, 2	Со-боридный	аммиак, 2	100	110	75	41, 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 ₃	» »	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	Co-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(OCH ₃)—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-бо- ридный	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 ам- миак	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
<i>p</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при 20°	90—100	70—75	57	10
<i>p</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при —7°	90—100	70—75	75	12
<i>p</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	метанол или этанол (3:2)+аммиак (10:1)	100—105	100	64—65	17
<i>p</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Со-скелетный	диоксан (3:1)+NH ₃ (10:1)	100—105	100	74	17
<i>p</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Co-скелетный ****	диоксан или метанол NH ₃ (10:1)	100—105	100	92—94	17
<i>m</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при 20°	90—100	70—75	57	10
<i>m</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при —7°	90—100	70—75	78,5	12
<i>o</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при 20°	90—100	70—75	0	10
<i>o</i> -NC—CH ₂ —C ₆ H ₄ —CH ₂ —CN	Ni-скелетный	этанол, насыщенный NH ₃ при —7°	90—100	70—75	20	11
(CH ₃) ₂ Si (C ₆ H ₄ CN) ₂	Ni-скелетный	аммиак	125—130	350	26	19
[NC—CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) ₂] ₂ O	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	80	110	89	92
[NC—CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) ₂] ₂ O	Со-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 5	80	120	92	92
[NC—CH ₂ —CH ₂ —Si (C ₂ H ₅) ₂] ₂ O	Со-скелетный	аммиак, 12	80	110	63	92
[NC—CH ₂ —CH ₂ —Si (OC ₂ H ₅) ₂] ₂ O	Со-скелетный	абсолютный спирт, 1	80	100	61	92
[NC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) ₂] ₂ O	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 2	75	100	92	20
[NC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) ₂] ₂ O	Со-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 15	100	120	95	92
[NC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) (C ₂ H ₅) ₂] ₂ O	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 2,5	75	90	87	20
[NC—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —Si (C ₂ H ₅) ₂] ₂ O	Ni-скелетный	спирт, 1 и аммиак, 4	70	95	70	20
[NC—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —Si (CH ₃) ₂]O	Со-скелетный	диоксан, 1 и аммиак, 3	80	115	97	92

* Количество растворителя указано в объемах к одному объему динитрила, количество NH₃ — в молях к 1 молью динитрила.

** Реакция проводилась в проточной системе.

*** Реакция проводилась в паровой фазе.

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

летный 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 катализитического восстановления динитрилов адипиновой, себациновой, терефталевой, изофталевой, *p*- и *t*-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 -амино-капронитрила.

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 Ni—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 Ni—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 *	Темпера- тура, °C	Начальное давление водорода, атм	Выход, вес. %		Ссылки на ли- терату- ру
					амино- нитрил	диамин	
Адипиновый NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	бутанол, 15	75—80	1,5—1,7	90	**	2
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	бутанол, 15	75—80	1,5—1,7	50	25	48
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	метанол, ди- оксан или без растворителя	ком- нат- ная	5	38—51	20	45
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный	метилаль, метанол или диоксан, 6 аммиак, 1,9	100	70	48	5	97
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-скелетный, обработанный водяным паром при 350°	аммиак, 2,5	80	100	58	14	46
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni:Ti-скелет- ный 43:7 вес. ч.	аммиак, 2	80	100	57	17	40
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni:Ti-скелет- ный 3:2 вес. ч.	аммиак, 2	60—80	100	51	13—14	40
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni:Ti-скелет- ный 12:1 вес. ч.	аммиак, 2	60	20	60	3	40
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni:Cu-скелет- ный 1:4 вес. ч.	аммиак, 5	80	100	56	16	46
NC—(CH ₂) ₄ —NC	Fe:Cu-скелет- ный 1:1 вес. ч.	аммиак, 4,5	80	100	53	12	46
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Fe:Co-скелет- ный 19:1 вес. ч.	аммиак, 4	120	140—210	68	6	99
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-Al ₂ O ₃	аммиак, 4	120	140	52	22	23
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-кизельгур	аммиак, 4	120	140—210	51	17	47
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Ni-боридный	аммиак, 2	80	100	61	3	40
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Со-боридный	аммиак, 3	80	100	41	17	40
NC—(CH ₂) ₄ —CN	Со-кизельгур	аммиак, 4	120	140—210	52	42	99
Пимелиновый NC—(CH ₂) ₅ —CN	Ni-скелетный Со-кизельгур	метанол или диоксан аммиак, 4	комнат- ная 120	5 175	40 25	30 **	45 47
Азелainовный NC—(CH ₂) ₇ —CN	Ni-скелетный	метанол, ди- оксан или без растворителя	комнат- ная	5	21—25	20—30	45
Себациновый NC—(CH ₂) ₈ —CN	Fe:Co-скелетный 12:2 вес. ч.	аммиак, 4	120	105—175	24	37	99
NC—(CH ₂) ₈ —CN	Ni-Al ₂ O ₃	аммиак, 4	120	140	20	**	23

* Количество NH₃ 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.

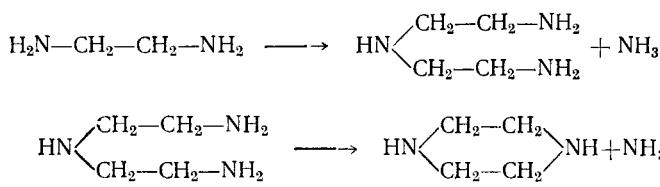
Ступенчатое гидрирование динитрила адипиновой кислоты было осуществлено и в проточных условиях на скелетном никель — титан — алюминиевом катализаторе. При этом относительное содержание аминонитрила и диамина в катализате в сильной степени зависело от скорости пропускания динитрила⁴⁶. В оптимальных условиях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

III. ДЕЗАМИНИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ

Есть предположение, что при катализитическом 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.

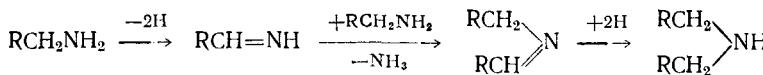
Мартин и Мартелл⁵¹ получили пиперазин при нагревании этилендиамина и диэтилентриамина до 150—160° в присутствии скелетного никеля. При дезаминировании диэтилентриамина в среде ксилола, тетралина, дипентена и без растворителя пиперазин был получен соответственно с выходами 17, 62, 73 и 53%.

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 , $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, BPO_4 из пентаметилендиамина при 400° получен пиперидин с выходом 62%⁵³. Предложен также катализитический способ получения гексаметиленамина из гексаметилендиамина при температуре выше 200°⁵⁴.

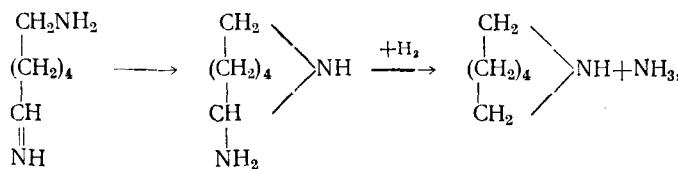
Киндер⁵⁵ предположил, что промежуточными продуктами в процессе фитосинтеза пирролидинов и пиперидинов из диаминов являются аминоальдимины, и предложил общую схему образования вторичных аминов из первичных:



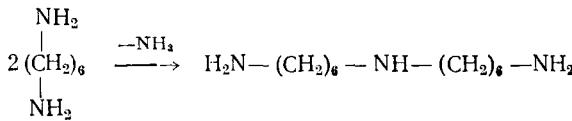
(Вначале дегидрируется $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2$ -группа, затем при взаимодействии образующегося альдимина с амином получается основание Шиффа, которое далее гидрируется).

Зильберман и Скорикова⁴ кипячением гексаметилендиамина в течение 12 часов в присутствии скелетного никелевого катализатора получили смесь состава: 20% гексаметиленимина, 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 бисгексаметилентриамин) увеличивался, однако выход гексаметиленимина оставался практически постоянным.

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



а вторичный линейный амин — бисгексаметилентриамин — при дезаминировании диамина:



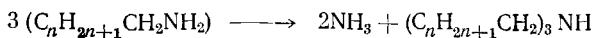
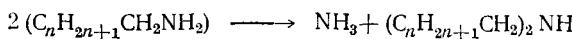
В работе Фрейдлина и Сладковой⁵⁶ было показано, что на скелетном никеле в оптимальных условиях восстановления динитрила адипиновой кислоты в гексаметилендиамин (температура 80—100°, давление водорода 100 атм) последний не дезаминируется, а бисгексаметилентриамин и гексаметиленимиин не изменяются и не 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 гексаметиленимина достигал 32%, а $\text{N}-(\epsilon\text{-аминогексил})$ -гексаметиленимина — 29%. На основании полученных результатов авторы заключили, что в оптимальных условиях катализитического 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 мононитрилов

Катализитическим 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:

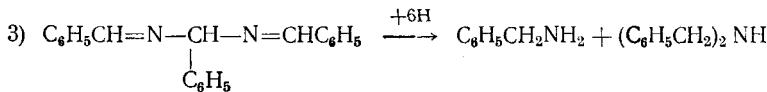
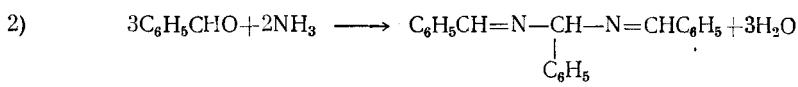
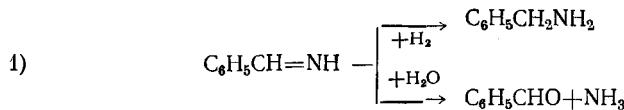


Образование сложной смеси аминов при катализитическом гидрировании нитрилов наблюдалось и в ряде других работ^{58, 59}.

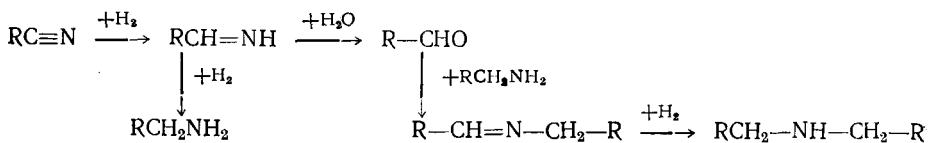
Для снижения образования вторичных аминов Розенмунд и Пфанкух⁶⁰ впервые проводили процесс в кислой среде. Из бензонитрила и фенилацетонитрила на катализаторе Pd/BaSO₄ в ледяной уксусной кислоте были получены первичные амины с выходом соответственно 80 и 73%. По мнению авторов, кислота связывает образующийся 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 сильнокислых средах, успешно применяемое в случае платиновых и палладиевых катализаторов, не приемлемо для никелевых и кобальтовых катализаторов, сильно разрушающихся и теряющих активность в этих условиях^{5, 62}.

Пааль и Герум⁵⁹ высказали предположение, что катализитическое восстановление нитрилов проходит через стадию образования альдимина, а образование вторичного амина в этом процессе не является результатом дезаминирования первичного амина. Альдимин частично гидролизуется в альдегид, который взаимодействует с аммиаком, образуя бис-шиффово основание; при гидрировании последнего получаются 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 альдимин, а вторичный амин — из шиффово основания, для образования которого необходимо превращение альдимина в альдегид:



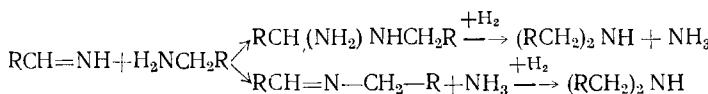
Превращение промежуточно образующихся альдиминов в альдегиды наблюдали Пьетра и Тринчера⁶⁴ при восстановлении ароматических

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

Плиннгер 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 альдимина 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 альдимина, а вторичный — при конденсации альдимина с первичным амином:



Следовало ожидать, что в присутствии растворителя образование вторичного амина снизится (вследствие уменьшения вероятности взаимодействия альдимина 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, *o*-, *m*- и *p*-толунитрилов. Однако в работе экспериментально не было доказано образование продукта конденсации альдимина с первичным амином и шиффова основания.

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

Таким образом, результаты, полученные при катализитическом восстановлении нитрилов в безводных средах, согласовывались со схемой механизма образования вторичных аминов, предложенной Брауном с сотрудниками⁶⁷.

Кинделер 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):

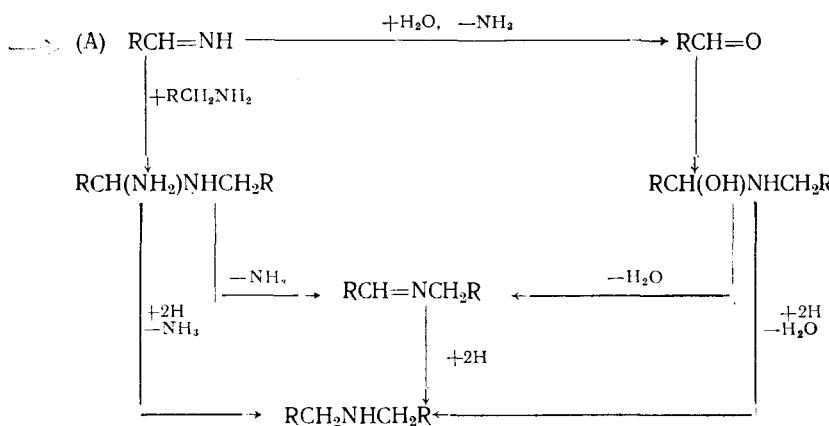


Образование шиффовых оснований, наряду с первичными и вторичными аминами, при восстановлении нитрилов на скелетных катализаторах отмечалось и в более поздних работах.

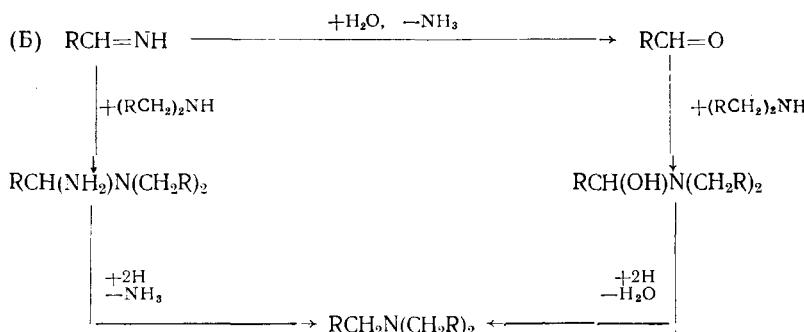
Чиварелли и Марини-Беттоло⁶⁹ при гидрировании на никеле Ренея 4-фенил-4-циан-N-метилпиперидина, наряду с первичным (85%) и вторичным аминами, получили шиффово основание (выход 10%).

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

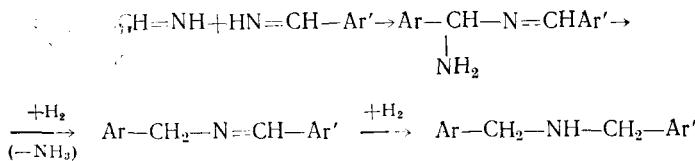
Согласно этим схемам вторичный амин получается при конденсации альдимина (в безводной среде) или альдегида (в водной среде) с первичным амином и последующим гидрогенолизом образующегося аддукта, либо превращением продукта конденсации в шиффово основание, которое затем гидрируется:



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



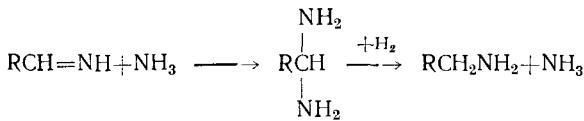
Джудей и Адкинс⁷¹ при восстановлении бензонитрила в присутствии ароматических аминов на скелетном никеле, наряду с другими продуктами, выделяли небольшое количество шиффовых оснований, содержащих преимущественно одинаковые ароматические радикалы, тогда как в шиффовом основании (и вторичном амине), полученном 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 альдимина:



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 альдимина 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 катализического восстановления нитрилов возможны два пути образования вторичных аминов: при дезаминировании двух молекул первичного амина и взаимодействии альдимина 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 альдимина и амина не требуется применение катализатора, реакция протекает даже при комнатной температуре, и поэтому для повышения выхода первичного амина восстановление нитрилов нужно проводить в условиях, благоприятствующих гидрированию: в присутствии достаточного количества катализатора, при повышенных давлении 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 альдимину:

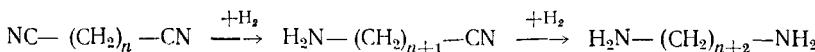


Авторы подтвердили это предположение экспериментально: при восстановлении нитрилов *n*-масляной и *n*-энантовой кислот в присутствии аммиака почти полностью подавлялось образование вторичных аминов. Этот метод получил затем широкое распространение.

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

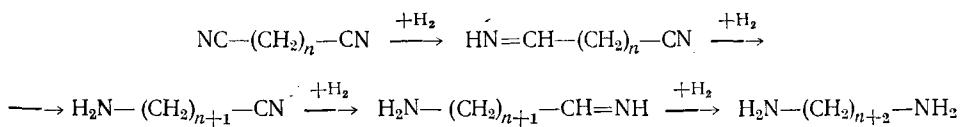
2. Механизм восстановления динитрилов

Образование аминонитрилов при катализическом гидрировании динитрилов, несомненно, свидетельствует о неодновременном восстановлении нитрильных групп:



Результаты ряда исследований указывают на альдиминовый механизм восстановления обеих нитрильных групп. Плиннгер 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 — семикарбазоны адиподиальдегида (выход 40%); из динитрила *o*-фталевой кислоты — семикарбазоны *o*-цианаметилфенилуксусного альдегида (выход 40%) и *o*-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%.

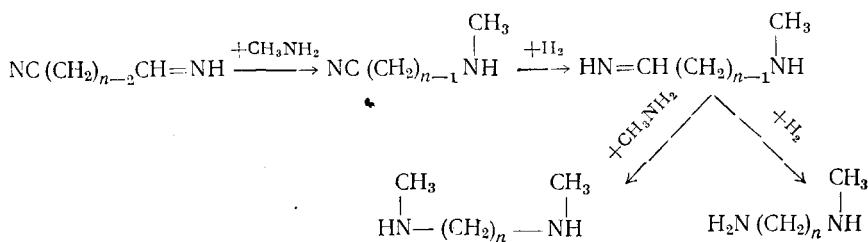
Фрейдлин, Сладкова и Энглина⁷⁵ на катализаторах: скелетные никель и кобальт, никель на окиси магния, никель на алюмосиликате, наблюдали резкое возрастание выхода вторичных аминов и снижение выхода гексаметилендиамина при проведении реакций без аммиака.

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

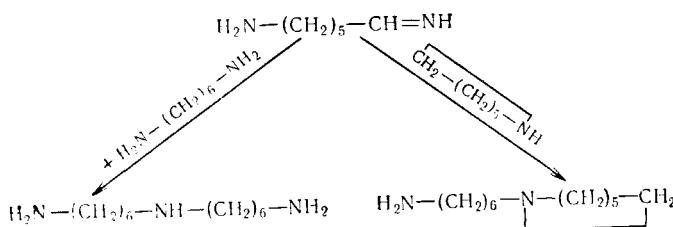
Такая же зависимость выхода первичных и вторичных аминов от наличия аммиака в зоне реакции наблюдалась и при гидрировании динитрила адипиновой кислоты в проточных условиях на скелетном кобальте⁸ и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ³⁹. Отмечена зависимость выхода первичного диамина от количества аммиака,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

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

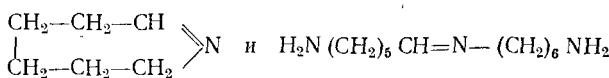
наблюдалось образование N,N'-диметилгекса- и N,N'-диметилдекаметилендиаминов. Получение смешанных первично-вторичных и дивторичных аминов легко представить себе как результат взаимодействия альдимина с метиламином:



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

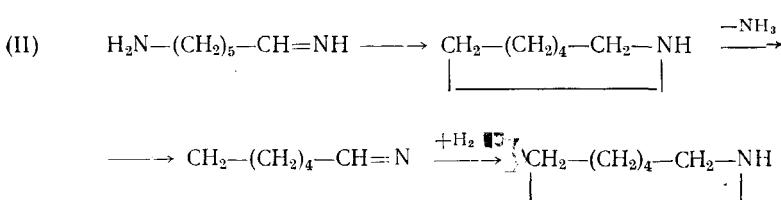
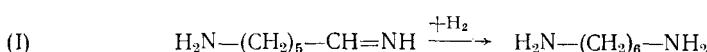


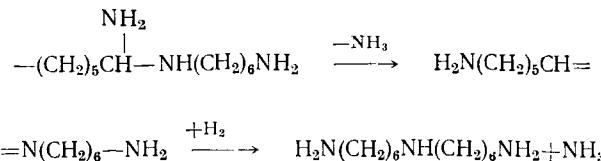
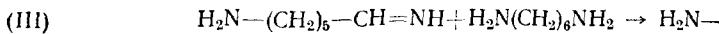
В работе Зильбермана, Калугина и Переплетчиковой⁷⁷ было установлено наличие в техническом гексаметилендиамине небольших количеств N-алкилальдиминов:



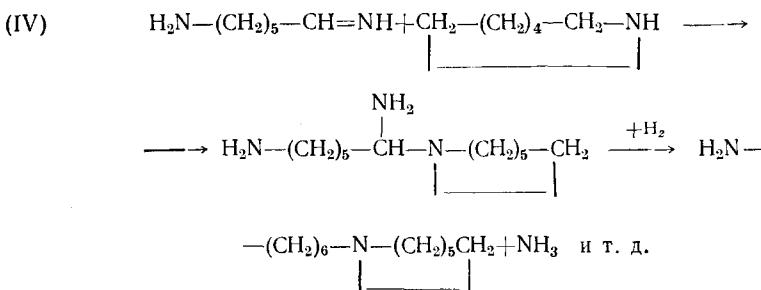
Все эти данные указывают на то, что при катализитическом восстановлении динитрилоз вторичные амины, вероятно, получаются через стадию образования шиффова основания (из альдимина и амина), которое затем гидрируется.

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 получаются следующие амины:

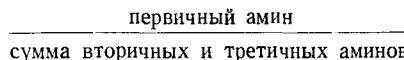




Третичный амин образуется при реакции альдимина с вторичным амином:

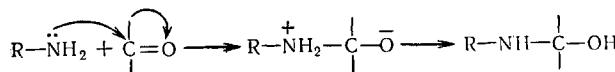


Из уравнений (I) — (IV) видно, что аминоальдимин является общим промежуточным продуктом при образовании как первичного, так и вторичных и третичных аминов. Следовательно, образование первичного диамина, вторичных и третичных аминов — конкурирующие направления процесса восстановления динитрила и отношение

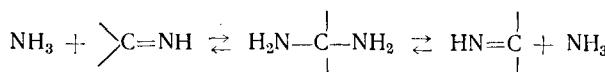
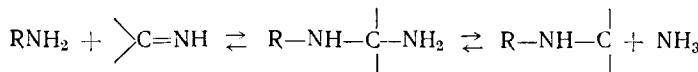


должно зависеть от относительных скоростей конкурирующих реакций: гидрирования альдимина и присоединения альдимина к амину (с последующим гидрированием шиффова основания).

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 альдимина 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 катализитического 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.

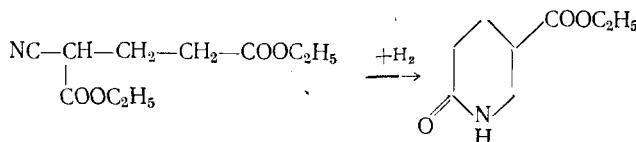
Влияет и положение заместителей. При восстановлении нитрилов *o*-, *m*- и *p*-толуиловой кислот выход первичных аминов составил соответственно 61, 54 и 41%, в случае ω -метокси-*o*- и ω -метокси-*p*-толунитрилов — 44 и 20%, α - и β -тетралилцианидов — 70 и 47%⁶⁷. Отмечено активирующее влияние фенильной 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 восстанавливается даже при повышении температуры до 260°.

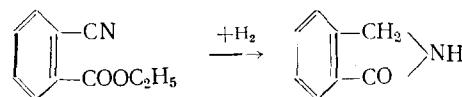
Влияние строения нитрила на направление процесса наблюдается и при катализитическом восстановлении кремнийорганических нитрилов: в одинаковых условиях гидрирования первичный амин получается с более высоким выходом (81%) из γ -цианпропилтриэтиоксисилана, чем из β -цианэтилтриэтиоксисилана (68%)⁸². Это 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 $[NC-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2]_2O$, $[NC-(CH_2)_3-Si(CH_3)(C_2H_5)]_2O$ и $[NC-(CH_2)_3-Si(C_2H_5)_2]_2O$ были получены соответствующие сим.-ди(δ -аминобутил)-тетраалкилдисилоксаны с выходом 92, 87 и 70%²⁰.

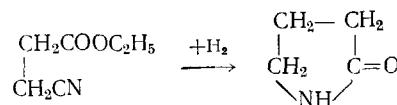
Направление гидрирования особенно сильно зависит от строения нитрила, когда в положении 3, 4 или 5 (относительно нитрильной группы) имеется вторая реакционноспособная группа (карбонильная, карбоксильная, карбэтоксильная, гидроксильная и нитрильная). В этом случае процесс сопровождается циклизацией. Примеры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



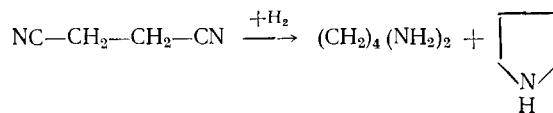
Ватанабе⁸⁵ наблюдал при восстановлении *o*-этилового эфира нитрила фталевой кислоты на катализаторе никель — медь/силикагель при 260° образование циклического продукта с выходом 73,7%:



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° над никелевым катализатором, Годьон⁸⁷ наблюдал образование небольших количеств тетраметилендиамина и пирролидина:

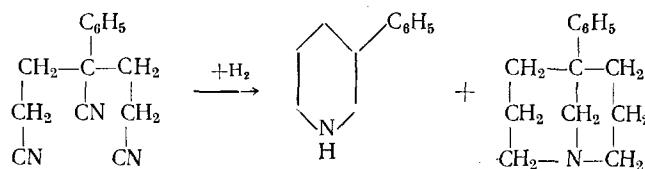


При гидрировании динитрила янтарной кислоты в среде жидкого аммиака на скелетном никелевом катализаторе при 140° были выделены пирролидин и тетраметилендиамин с выходами 45 и 20% соответственно²¹. В другой работе⁴³ восстановлением динитрила янтарной кислоты на скелетном никеле при 75° пирролидин и тетраметилендиамин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

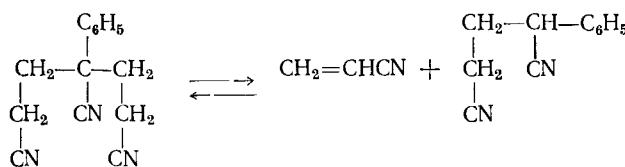
В патенте²² указывается, что при восстановлении динитрила глутаровой кислоты в присутствии скелетного никеля или кобальта на кизельгуре при 172° получается только пиперидин (выход 83%). При снижении температуры до 125° в присутствии кобальта на кизельгуре или на окиси алюминия, наряду с пиперидином образуется 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, азелайновой, себациновой и декандикарбоновой кислот — исключительно первичные диамины с почти количественным выходом. На скелетном никеле из динитрилов пимелиновой, азелайновой, себациновой, нонандикарбоновой, декандикарбоновой и бассиловой кислот выход первичных диаминов составил 85—90%^{41, 88}.

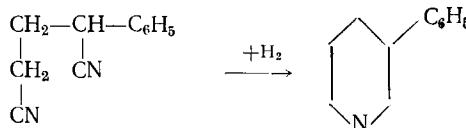
Баджер, Кук и Уокер⁸⁹ при гидрировании 1,3,5-трициан-3-фенилпентана над хромитом меди при 220 — 230° и начальном давлении водорода 175 атм наблюдали образование β -фенилпиперидина (10%) и 5-фенил-1-азабицикло[3.1.0]гексан-1-она (15%):



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

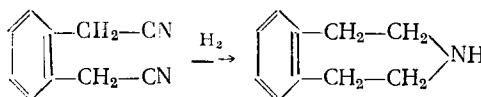


и β -фенилпиридин получается при восстановлении дицианида:

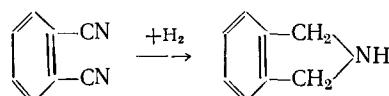


При восстановлении динитрила адипиновой кислоты на скелетных никеле или кобальте образуется смесь, состоящая в основном из первичного диамина, а также вторичных аминов — линейного и циклического (до 30%).

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



Из динитрилов *m*- и *p*-фталевой кислот получаются, 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.

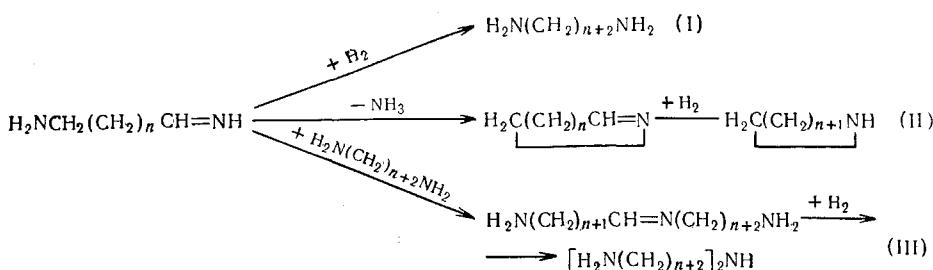
Когда между нитрильными группами находятся только два атома углерода (что благоприятствует образованию ненапряженного N-гетероцикла), получаются почти исключительно циклические продукты⁴³.

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 альдимина 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 альдимина, 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.

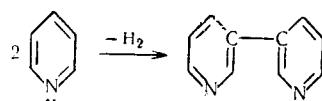
Более высокая селективность действия скелетного кобальта по сравнению со скелетным никелем (в отношении образования первичных аминов) была отмечена еще при изучении каталитического восстановления мононитрилов^{91, 92}. При гидрировании алифатических, ароматических и кремнийорганических динитрилов в присутствии 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% гексаметиленимина и 10—15% остатка, состоящего в основном из бисгексаметилентриамина^{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, себациновой 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, благоприятст-

вующих образованию вторичного амина). По-видимому, селективность действия различных металлических катализаторов (как и их активность) в процессах восстановления динитрилов в основном обусловлена их химической природой.

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*-кротоновой кислоты на скелетном никеле заметно снижается в присутствии пиридина и 2,2'-дипиридила. Пиридин оказался более «токсичным», чем 2,2'-дипиридила.

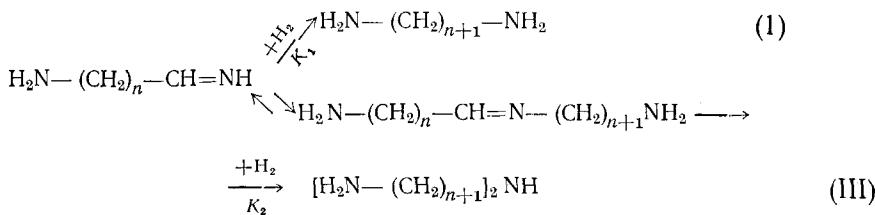
Баджер и Сассе⁹⁵ получали гетероциклические биарилы при кипячении моногетероциклических соединений в присутствии скелетного никелевого катализатора. Например, из пиридина был получен 2,2'-дипиридила:



Образование биарила указывает на активирование СН-связи в β -положении к атому азота, происходящее, вероятно, в результате оттягивания двух электронов от атома азота при адсорбции реагирующей молекулы на катализаторе.

На скелетном кобальтовом катализаторе, в отличие от никелевого, дипиридила не образуется⁹⁴, а скорость гидрирования *транс*-кротоновой кислоты не снижается в присутствии пиридина и 2,2'-дипиридила.

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 альдимина 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 катализитических реакций — гидрирования аминоальдимина (I) и гидрирования линейного шиффова основания (III):



Образующееся в процессе восстановления динитрилов шиффово основание, являясь N-замещенным альдимином, вероятно, слабее адсорбируется на катализаторе, чем незамещенный альдимин. Вследствие этого скорость гидрирования альдимина должна отличаться от скорости гидрирования шиффова основания. На никелевых и кобальтовых ката-

лизаторах основным продуктом восстановления динитрилов (с числом углеродных атомов между CN-группами более 3) является первичный амин. Следовательно, можно предположить, что на Ni- и Со-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 большой 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 альдимина в первичный амин, кроме водорода, нужно активировать альдиминную группу. В отличие от этого, для превращения альдимина 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 NH₂-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 (окись 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. Пожильцова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 65.
3. Е. И. Сильченко, 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. Н.—F. Pierrepont, Апп., 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. В. С. 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. Schobert, 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. Толстиков, 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. Speck, 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. Н. Р. 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. М. Тапака, 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. Лайнэр, 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, Gely. 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. Переплетчикова, ЖОХ, **32**, 905 (1962).

78. Н. Р. 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. Graine, 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. Смайльс, А. А. Беэр, Хим. промышл., **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. Eageckson, 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