

А. Ф. ПЛАТЭ и М. Е. ВОЛЬПИН

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТОНИТРИЛА ИЗ ОЛЕФИНОВ И АММИАКА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 I 1953)

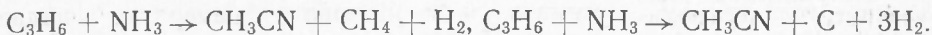
В появившихся за последние годы патентах имеются указания на получение нитрилов из олефинов и аммиака (1). Нами было показано (2), что в присутствии окисного алюмомолибденового катализатора олефины — этилен, пропилен, изобутилен, 2-метилбутен-2 — при температуре 400—600° реагируют с аммиаком с образованием во всех случаях одного и того же нитрила — ацетонитрила.

В случае взаимодействия этилена с аммиаком образование ацетонитрила протекает, очевидно, с промежуточным присоединением аммиака по двойной связи и дегидрогенизацией образовавшегося таким образом этиламина:

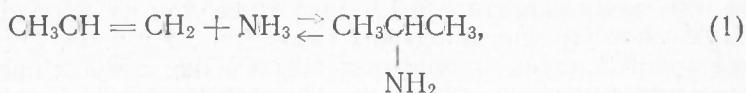


Образование ацетонитрила из гомологов этилена сопровождается укорочением углеродной цепи и разрывом углерод-углеродных связей, в связи с чем этот вопрос представляет особый интерес. Механизм такого превращения был изучен нами на примере взаимодействия пропилена с аммиаком.

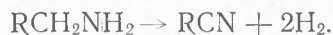
Наряду с ацетонитрилом из пропилена и аммиака образуются заметные количества кокса и метана:



Если принять, что и в этом случае первой стадией реакции является присоединение аммиака к пропилену с образованием (по правилу Марковникова) изопропиламина

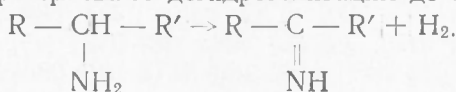


то расчет константы равновесия этой реакции, сделанный Д. М. Рудковским (3), показывает, что при атмосферном давлении уже при температурах выше 200° реакция сдвинута влево, а при 300° в равновесной смеси находится лишь около 0,5% амина. Однако необходимо иметь в виду, что при температурах выше 300° первичные амины легко подвергаются дегидрогенизации. При этом из первичных аминов с аминогруппой у первичного углеродного атома образуются нитрилы:

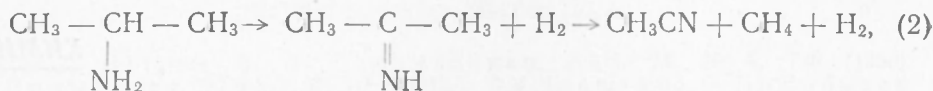


Что же касается первичных аминов с аминогруппой у вторичного угле-

родного атома, то известно лишь, что в присутствии металлических катализаторов они претерпевают дегидрогенизацию до кетиминов (4):



В изученном нами случае следовало предполагать, что в присутствии молибденового катализатора реакция идет дальше и конечным продуктом превращения изопропиламина является ацетонитрил



в результате чего равновесие реакции (1) сдвигается в сторону образования изопропиламина.

Действительно, проведенные нами опыты показали, что в присутствии алюмомолибденового катализатора (15% MoO<sub>3</sub> и 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при температурах выше 400° из изопропиламина образуется ацетонитрил. Одновременно происходит образование небольших количеств вторичных и третичных аминов и дезаминирование изопропиламина с образованием пропилена и аммиака. Еще более наглядные результаты получаются при пропускании изопропиламина над катализатором в токе аммиака, т. е. в условиях протекания реакции пропилена с аммиаком (табл. 1 и рис. 1). В присутствии избытка аммиака падает скорость побочных процессов и ацетонитрил является основным продуктом реакции; при температуре 490° выход ацетонитрила достигает 50%. Чрезвычайно показательно, что, как это видно из рис. 1, зависимость выхода ацетонитрила от температуры при распаде изопропиламина носит тот же характер, что и при реакции пропилена с аммиаком (в обоих случаях молярные скорости пропускания пропилена и изопропиламина одинаковы). Выход ацетонитрила с повышением температуры быстро возрастает, достигает максимума в узком интервале температур и падает с дальнейшим повышением температуры. В обоих случаях наибольший выход ацетонитрила достигается при одной и той же температуре

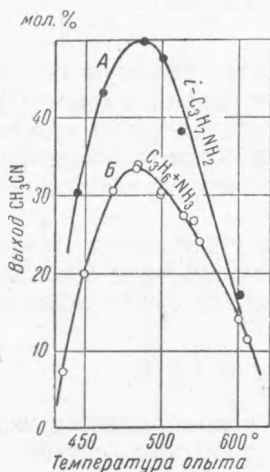


Рис. 1. Образование ацетонитрила из изопропиламина (А) и из пропилена и аммиака (Б). Скорость пропускания изопропиламина 0,06 г-мол / час, пропилена 1,6 л / час, аммиака в обоих случаях 8,1 л / час; объем катализатора 38 мл

485—490°, причем выход ацетонитрила из изопропиламина на одном и том же катализаторе в 1,5 раза выше, чем из пропилена и аммиака. Сравнение состава отходящих газов (рис. 2 и табл. 1) также указывает на сходный характер происходящих в обоих случаях процессов.

Приведенные выше экспериментальные данные указывают на то, что образование ацетонитрила при взаимодействии пропилена с аммиаком действительно протекает через стадию присоединения аммиака к пропилену по правилу Марковникова с образованием изопропиламина, дегидрогенизацию и крекинг последнего до ацетонитрила. Промежуточным веществом при дегидрогенизации изопропиламина, повидимому, является диметилкетимин:

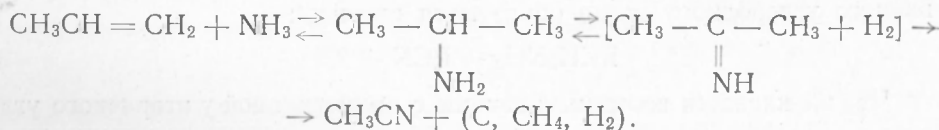


Таблица 1

Состав продуктов превращения изопропиламина, *n*-пропиламина и пропилена в присутствии избытка аммиака над алюмомолибденовым катализатором (во всех случаях 5-кратный избыток аммиака; объем катализатора 38 мл)

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +NH <sub>3</sub>		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>
Температура в °	484	500	489	490
Скорость пропускания г-мол/час	0,065	0,064	0,063	0,062
Продукты реакции в мол. % к исходному веществу:				
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	37,6*	25,8*	18,6	4,0
CO	5,9	6,5	5,9	5,8
H <sub>2</sub>	137	145	180	219
CH <sub>4</sub>	12,0	21,8	25,5	12,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	15,7	21,7	14,3	8,3
NH <sub>4</sub> CN	4,6	6,2	3,4	4,2
CH <sub>3</sub> CN	30,3	33,5	49,7	64
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN	—	—	—	23,5

\* Непрореагировавший пропилен.

Действительно, при проведении изопропиламина над катализатором при более низкой температуре, при 400°, в продуктах реакции после их кипячения с водой было доказано присутствие небольших количеств ацетона (т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 127°) — продукта гидролиза образовавшегося диметилкетимина.

Аналогичным образом, через дегидрогенизацию и крекинг промежуточно образовавшегося амина, может быть объяснен механизм взаимодействия с аммиаком и других олефинов (изобутилена, 2-метилбутена-2 и др.).

Можно предположить, однако, и иной механизм образования ацетонитрила через присоединение аммиака против правила Марковникова с образованием *n*-пропиламина, дегидрогенизацией последнего до пропониитрила

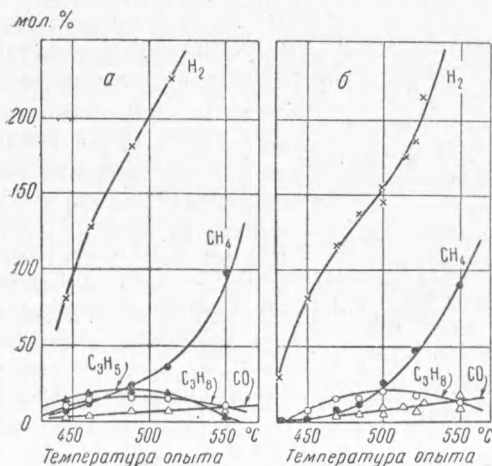
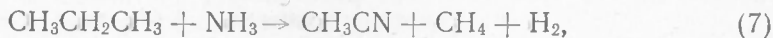


Рис. 2. Состав газообразных продуктов реакции при образовании ацетонитрила; а — из изопропиламина (в мол. % к C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>); б — из пропилена и аммиака (в мол. % к C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)



с последующим распадом пропониитрила до ацетонитрила. Такого рода механизм реакции принимает автор обзора патентов по аммонолизу

венсон (1), который, не приводя никаких доказательств, пишет, что «очевидно, при аммонолизе пропилена идут следующие реакции»:



Однако такой механизм реакции следует признать несостоятельным. Хотя в этих условиях пропилен действительно гидрируется<sup>\*</sup> (2) (6), но при взаимодействии пропана с аммиаком получаются столь малые выходы ацетонитрила (в 10 раз меньшие, чем из пропилена и аммиака, причем достигаются они при более высокой температуре) (5), что реакция (7) не может иметь сколько-нибудь существенного значения в общем балансе. Маловероятно также, чтобы в изученных условиях аммиак присоединился к олефину против правила Марковникова по уравнению (3). Кроме того, следует отметить, что в продуктах взаимодействия пропилена с аммиаком содержатся наряду со значительными количествами ацетонитрила лишь следы пропионитрила. Следовательно, если пропионитрил и образуется по схеме (4) или (5), то он должен полностью превратиться в ацетонитрил.

Для экспериментальной проверки последнего положения нами были изучены превращения пропионитрила и *n*-пропиламина в присутствии алюмомолибденового катализатора. Оказалось, что даже при температуре опыта 497° пропущенный над катализатором (с объемной скоростью 0,25 л/л кат.·час) пропионитрил распадается далеко не полностью и катализат содержит смесь равных количеств пропионитрила и ацетонитрила. Еще более убедительные результаты дало изучение поведения возможного промежуточного вещества — *n*-пропиламина — в тех же условиях, в которых были проведены и описанные выше опыты с изопропиламином. При пропуске *n*-пропиламина в токе аммиака над катализатором при 490°, наряду с газообразными продуктами реакции (см. табл. 1), образуется жидкий катализат, содержащий смесь ацетонитрила и пропионитрила, причем последний составляет 1/3 часть жидкого катализата.

Таким образом при превращении *n*-пропиламина и пропионитрила образуются, как видно из табл. 1, катализаты иного состава, чем при взаимодействии пропилена с аммиаком или при превращении изопропиламина. Следовательно, присоединение аммиака к пропилену против правила Марковникова и образование ацетонитрила по второму возможному механизму если и происходит, то лишь в очень небольших количествах в качестве побочной реакции.

Лаборатория органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 I 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Обзор патентов, А. С. Stevenson, Ind. Eng. Chem., 41, 1923 (1949); 42, 1664 (1950). <sup>2</sup> А. Ф. Платэ, М. Е. Вольпин, ДАН, 89, №2 (1953). <sup>3</sup> Д. М. Рудковский, Тр. Химгаз., в. 3, 197 (1936). <sup>4</sup> Н. А. Васюнина, ЖОХ, 18, 398 (1948). <sup>5</sup> W. I. Denton, R. B. Bishop, Ам. пат. 2450638, 1948; Chem. Abstr., 43, 3439 (1949).