Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

ХИМИЯ

Академик А. А. БАЛАНДИН и Н. А. ВАСЮНИНА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ АМИНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ КЕТИМИНОВ

Ниже описывается каталитическая дегидрогенизация жирных и жирноароматических аминов строения $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\text{CH}-\text{NH}_2$, в результате которой образуются соответствующие кетимины. Было необходимо выяснить, насколько общий характер имеет данная реакция; о ней в литературе имеется мало сведений. Миньонак [1] проводил над Ni вблизи 250° изопропиламин, α-фенилэтиламин и бензгидриламин. Первый из них не удалось продегидрировать, наблюдалось только выделение NH_3. Два других, ароматических амина дали более благоприятные результаты: в этом случае из конденсата были выделены имины. Остальные продукты реакции не исследовались; поскольку известно значительное расщепляющее действие чистого никеля, нельзя думать, чтобы дегидрогенизация над ним протекала без значительного образования побочных продуктов.

Ранее нами была изучена дегидрогенизация жирного амина — 1-диэтиламино-4-аминопентана над Pt, Pb и Cu [2] и найдено, что над Pd она протекает гладко.

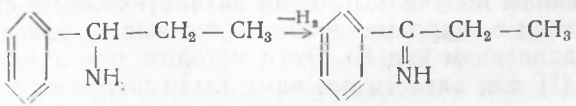
В настоящей работе были продегидрированы следующие амины: 2-аминогептан, 2-метил-2-аминопентан, 2,4-диметил-3-аминопентан, 2,2-диметил-3-аминобутан и 1-фенил-1-аминопропан. Катализаторами служили Pt, Pd, Ni—Al_2O_3 и ThO_2. Было найдено, что при этом происходят реакции:

1. $$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\displaystyle\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-H_2} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\displaystyle\text{NH}}{\underset{\|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$

2. $$\text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\displaystyle\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-H_2} \text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\displaystyle\text{NH}}{\underset{\|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$

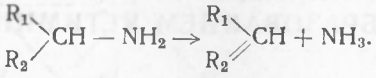
3. $$\text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\displaystyle\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-H_2} \text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\displaystyle\text{NH}}{\underset{\|}{\text{C}}}-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$$

4. $$\text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}}}-\underset{\displaystyle\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-H_2} \text{CH}_3-\underset{\displaystyle\text{CH}_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}}}-\underset{\displaystyle\text{NH}}{\underset{\|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$

5. 

Чем сильнее ветвление, тем, в общем, меньше оказывается скорость дегидрогенизации над Pd и Ni — Al_2O_3. В таком порядке расположены реакции в указанной выше схеме.

Образующиеся в результате кетимины были охарактеризованы переводом их в соответствующие кетоны путем гидролиза. На катализаторах Pt и ThO_2 параллельно с реакцией дегидрогенизации протекала реакция дезаминирования, чего не наблюдалось на Pd и Ni—Al_2O_3. Глубина дегидрогенизации аминов определялась по объему выделяющегося водорода, а реакция дезаминирования — по количеству выделяющегося аммиака. Реакция дезаминирования протекает по следующей схеме:



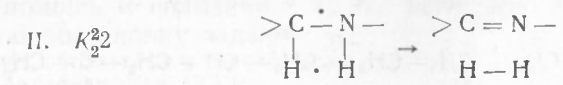
Эта схема реакции была экспериментально подтверждена нами не только определением аммиака, но в ряде случаев и выделением соответствующего олефина.

Конденсаты в опытах, показавших чистую дегидрогенизацию, титровались бромом в среде абсолютированного спирта, а также подвергались гидрированию над Pt по Адамсу на холоду. Как брома, так и водорода поглощалось около 90% от выделенного при дегидратации водорода. Это подтверждает, что образуется двойная связь кетимина; недостачу до 100% следует объяснить легкой окисляемостью иминов. Окисление могло происходить при удалении конденсата из приемника и при последующих операциях. Действительно, конденсаты быстро бурели при стоянии на воздухе.

Кетимины указанного строения как ароматические, так и в особенности жирные, мало устойчивы — по этой причине они являются недостаточно изученными соединениями. Указанные выше в настоящей работе кетимины не были ранее известны.

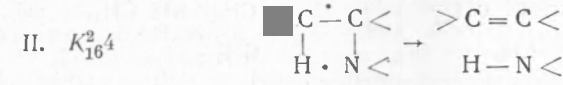
В последнее время появилось несколько публикаций ([3], [4]), относящихся к получению кетиминов, правда, не каталитическим путем, а через Mg-органические соединения. Мы можем подтвердить данные работ ([3], [4]), что кетимины не дают кристаллических производных с семикарбазидом и с 2,4-динитрофенилгидразином.

В настоящей работе показано, что дегидрогенизация с образованием кетиминов является общей реакцией, протекающей гладко на катализаторах Pd и Ni — Al_2O_3. Дегидрогенизация жирных аминов с образованием кетиминов наблюдалась нами впервые. Этим наблюдением осуществляется предсказание мультиплетной теории ([5]), которая предусматривает тип реакций с индексом:



Этот индекс передает описываемые в настоящем сообщении реакции дегидрогенизации аминов.

Следует отметить, что дезаминирование — тоже дублетная реакция:



Экспериментальная часть

Исходные амины получались двумя каталитическими способами. Первый способ состоял в гидроаминировании кетонов, т. е. в действии на них NH_3 и H_2 под давлением над Ni. Этим методом, описанным А. М. Григоровским и др. ([6]) для альдегидов, нами были получены 2-аминогептан и

2-метил-4-аминопентан. Вторым методом — взаимодействием формамида с кетонами, предложенным Лейкартом и усовершенствованным (введением катализатора) А. Н. Костом, А. П. Терентьевым и Г. А. Швехгеймером (7), мы получили 2,4-диметил-3-аминопентан, 2,2-диметил-3-аминобутан и 1-фенил-1-аминопропан. Эти амины данным способом ранее получены не были. Хотя метод Григоровского проще, но получить этим методом 2,4-диметил-3-аминопентан и 2,2-диметил-3-аминобутан с достаточным выходом не удалось (выход составлял 8,0%), что, вероятно, связано с разветвленным строением соответствующих кетонов. Условия приготовления и физические константы полученных аминов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Условия получения и физические константы аминов

Амин	Метод приготовления	Условия каталитич. стадии синтеза			Константы аминов					
					полученные			литерат. данные		
		[illegible]	ение,	выход амина, %	т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
2-аминогептан	1	85	17—18	52,0	142—143	1,4200	0,7659	142,5—144	1,4199	0,7665
2-метил-4-аминопентан	1	85	17—18	50,0	103—107	1,4095	0,8492	108—110 100—103	—	0,8502
2,4-диметил-3-аминопентан	1	135	90	8,7	125—127	—	0,7882	125—127	—	—
2,4-диметил-4-аминопентан	2	150	1	57,5	124—126	—	0,7881	125—127	—	—
2,2-диметил-3-аминобутан	2	110	1	60,0	102—103 т. пл. —20°	—	0,7668	102,5— 104,5 т. пл. —20°	—	—
1-фенил-1-аминопропан	2	150	1	57,0	205—207	1,5170	0,9416	204—206	1,51726	0,9424

Катализаторы готовились по следующим методам: Pt и Pd на асбесте по (9, 10); Ni — Al_2O_3 по (11); ThO_2 осаждением аммиаком по (12). Бралось по 3 мл катализатора, которые перед опытами обрабатывались током водорода в течение 3 час. Опыты проводились по проточному методу при постоянных температуре и скорости подачи амина (0,2 мл/мин). Образующийся при реакции газ проходил промывалки с раствором соляной кислоты, собирался в градуированном приемнике и анализировался. Газовый анализ показал во всех случаях чистый водород. Задержанный в ловушках аммиак определялся в виде NH_4Cl после промывания его абсолютированным спиртом. Гидролиз кетиминов проводился 18% HCl без нагревания; образующийся кетон экстрагировался эфиром и разгонялся. Для гидролиза, как и для разгонки, бралась смесь катализатов, полученных в нескольких опытах над одним и тем же катализатором. Воспроизводимость опытов была достаточной. При описании опытов с каждым амином приводится по одному типичному примеру из числа нескольких.

Превращения 2-аминогептана. При проведении над Pd-катализатором при 325° 5,2 мл амина (средняя порция) выделилось 195 мл (НТД) водорода, или 25,1% от теории; аммиака при этом не выделялось. Катализаты от нескольких опытов подвергались гидролизу. Образовавшийся при этом метиламилкетон имел т. кип. 150—152° (литературные данные 151—152°), 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 87—88° (литературные данные 89°). Таким образом в этих условиях проходит только дегидрогенизация амина в имин. 5,0 мл амина над Ni — Al_2O_3 при 320° дали 255,8 мл (НТД) водорода, или 34,2% от теории; аммиак при этом не выделялся. Образующийся при гидролизе метиламилкетон имел

т. кип. 149—151° (литературные данные 149,5—150). Как и над Pd, над $Ni — Al_2O_3$ происходит только дегидрогенезация.

При проведении над Pt при 326° 4,6 мл амина выделилось 419,3 мл (НТД) водорода, или 30,5% от теории, и 0, 3992 г NH_3, или 18,1% от теории при расчете на полное дезаминирование.

Превращения 2-метил-4-аминопентана. Над Pd при 320° 6,0 мл амина выделили 255,0 мл H_2, или 22,5% от теории; NH_3 не выделялся. Полученный при гидролизе катализата метилизобутилкетон имел т. кип. 116—118° (литературные данные 117°), 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 94,5—95° (литературные данные 95°).

Над $Ni — Al_2O_3$ при 324° 6,0 мл того же амина дали 684,0 мл H_2, или 30,2% от теории; NH_3 тоже не образовывался. При гидролизе катализата был получен метилизобутилкетон, имеющий т. кип. 117—118°, 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 94—95°.

Превращения 2,4-диметил-3-аминопентана. При проведении над Pd-катализатором при 318° 5,6 мл амина выделилось 243 мл (НТД) H_2, или 28,4% от теории. Аммиак не выделялся. Образовавшийся при гидролизе диизопропилкетон имел т. кип. 122—124° (764 мм) (литературные данные 123,7° (761 мм)), 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 94—95° (литературные данные 94—98°).

При проведении 5,0 мл амина над $Ni — Al_2O_3$ при 325° получено 215,3 мл (НТД) H_2, т. е. 27,9% от теории; аммиак не выделялся.

Превращения 2,2-диметил-3-аминобутана. Данный амин над Pd и $Ni — Al_2O_3$ дегидрировался с трудом. Над ThO_2 при 453° 6,0 мл амина выделили 161,5 мл H_2, или 53,3% от теории. При этом образовалось 0,2004 г NH_3, или 25,9% от теории. Гидролизом катализата получен пинаколин; т. кип. 105° (литературные данные 105°), 2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 124—125° (литературные данные 125°). Из катализата также выделен точной разгонкой 2,2-диметилбутилен: т. кип. 40—43°, n_D^{18} 1,3755 (литературные данные т. кип. 41,2°, n_D 1,3766).

Превращения 1-фенил-1-аминопропана. Над Pd при 346° 5,0 мл амина выделили 122,5 мл H_2, или 35,6% от теории, а также 0,0606 г NH_3, или 10,2% от теории. Над $Ni — Al_2O_3$ при 340° 5,0 мл амина выделили 1550 мл H_2, или 44,9% от теории, и 0,0796 г NH_3, или 16,8% от теории.

Над ThO_2 при 422° 6,2 мл амина выделили 184,1 мл H_2, или 38,0% от теории. NH_3 выделилось 0,0388 г, или 18,2% от теории. При гидролизе получен этилфенилкетон: т. кип. 217—218° (литературные данные 217°), т. пл. 20—21° (литературные данные 20—21°); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 188—189° (литературные данные 187—189°). Из катализата выделен фенилпропилен, т. кип. 174—176° (758 мм), n_D^{15} 1,5500 (литературные данные т. кип. 176,5 (750 мм), n_D^{15} 1,5502).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Mignonac, Ann. chim., **2**, 257 (1934). [2] А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ЖОХ, **18**, 398 (1948). [3] P. L. Pickard, D. V. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 876 (1950); **72**, 5017 (1950). [4] P. L. Pickard, E. F. Engles, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4607 (1952). [5] А. А. Баландин, ЖФХ, **5**, 679 (1934). [6] А. М. Григоровский, А. Н. Берков и др., Пром. орг. хим., **7**, № 12, 671 (1940). [7] А. Н. Кост, А. П. Терентьев, Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 150 (1951). [8] Б. М. Богословский, Реакция Лейкарта, «Реакции и методы исслед. органич. соедин.», М, **3**, 1954, стр. 253—310. [9] Н. Д. Зелинский, Избр. тр., **2**, М., 1941, стр. 151. [10] А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, **52**, 139 (1946). [11] Н. Д. Зелинский, Избр. тр., **2**, М., 1941, стр. 60. [12] А. А. Толстопятова, Вестн. Моск. унив., № 3, 49 (1951).