

Diss. Nr. 4166

**Zur Kinetik der Cyanoäthylierung von Ammoniak  
und primären aliphatischen Aminen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

ERNST BERGER  
dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 18. Februar 1941  
von Zürich

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. A. Guyer, Referent  
P. D. Dr. G. Gut, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1968

## F. Zusammenfassung

Es wurde die Kinetik der nichtkatalysierten Cyanoäthylierung von wasserfreiem Ammoniak und primären aliphatischen Aminen untersucht.

Im Gegensatz zur ursprünglichen Annahme zeigte es sich, dass es sich bei der Cyanoäthylierung wohl um ein System sich konkurrenzierender Folgereaktionen handelt, dass jedoch die einzelnen Reaktionsstufen nach einem reversiblen Mechanismus ablaufen. Die bekannten mathematischen Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten konkurrierender Folgereaktionen erwiesen sich daher im vorliegenden Fall als ungeeignet. Dagegen liessen sich die kinetischen Kenngrössen durch Simulierung des Reaktionsverlaufes mit Hilfe eines Analogcomputers ermitteln.

Untersuchungen über den Einfluss des Molverhältnisses der Edukte bei der Cyanoäthylierung von Ammoniak ergaben, dass der Anteil des Bis-2-cyanoäthylamins beim Arbeiten mit einem Ueberschuss an Acrylnitril praktisch nicht durch das Molverhältnis beeinflusst wird. Zudem zeigte es sich, dass die Anlagerung des ersten Mols Acrylnitril so rasch erfolgt, dass sich dieser erste Reaktionsschritt kinetisch nur sehr schwer erfassen lässt. Es wurde daher nur die Kinetik der zweiten und dritten Reaktionsstufe, d.h. der Cyanoäthylierung von  $\beta$ -Aminopropionitril, untersucht.

In der ersten Stufe der Cyanoäthylierung von  $\beta$ -Aminopropionitril nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion mit steigender Temperatur stärker zu als diejenige der Rückreaktion. Dadurch ergeben sich mit steigender Temperatur höhere Umsätze des Eduktes und gleichzeitig erfolgt die Gleichgewichtseinstellung rascher. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Reaktionsstufe wird dagegen nur unwesentlich durch die Temperatur beeinflusst, wodurch das Verhältnis der Produkte, vor allem beim Arbeiten mit einem Ueberschuss an Acrylnitril, weitgehend temperaturunabhängig wird.

Bei der Cyanoäthylierung von n-Propyl-, n-Hexyl- und n-Dodecylamin wurde gefunden, dass die Reaktion in zwei voneinander unabhängigen Reaktionsstufen verläuft, indem das primäre Amin in relativ kurzer Zeit vollständig zum mono-cyanoäthylierten Produkt umgesetzt wird, während die Bildung der dicyanoäthylierten Verbindungen nur sehr langsam erfolgt. Die Reaktionsdauer für die erste Anlagerungsstufe nimmt hierbei mit zunehmender Kettenlänge des aliphatischenamins zu und auch die Einstellung des Gleichgewichtes in der zweiten Reaktionsstufe erfolgt mit zunehmender Kettenlänge langsamer.

Es konnte gezeigt werden, dass sich aufgrund der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsverlauf auch für andere Temperaturen und Anfangskonzentrationen der Edukte mit guter Genauigkeit voraussagen lässt.