

Diss. Nr. 4759

**Zur Kenntnis der katalytischen Nitrilherstellung
aus aromatischen Kohlenwasserstoffen**

ABHANDLUNG
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

HEINZ JÜRGEN MARKWALDER

dipl. Ing.-Chem. ETH

von Zürich und Würenlos (Kt. Aargau)

geb. 17. April 1942

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Hopff, Referent

P. D. Dr. G. Gut, Korreferent

1971

Zürich

aku-Fotodruck

4 Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Die Herstellung von aromatischen Mono- und Dinitrilen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Ammonolyse, Schwefelammonoxydation, Ammonsulfoxydation, Gasphasennitrosierung und Ammonoxydation wurde studiert.

Neue Herstellungsverfahren für aromatische Nitrilsilane aus trimethylsilylsubstituierten Alkylaromaten wurden gefunden. Durch Verseifen der Nitrilgruppe können trimethylsilylsubstituierte Carbonsäuren gewonnen werden.

2. Die Ammonolyse von alkylsubstituierten, aromatischen Silanen lieferte keine silylierte Nitrile.
3. Die Ammonoxydation mit Schwefel ermöglicht in der Flüssigphase unter Druck die Herstellung von p-/m-Trimethylsilylbenzotrill, 4-Trimethylsilyl-o-tolunitril und 1-Trimethylsilyl-2-methyl-4-cyanobenzol. Die beiden letztgenannten Substanzen sind neu.
4. Durch Einleiten eines Gemisches aus Silan und Ammoniak in flüssigen Schwefel ist die Herstellung von p-/m-Trimethylsilylbenzotrill auch ohne Druck möglich.
5. p-/m-Trimethylsilylbenzotrill kann mit Schwefel und Ammoniak über Aluminiumoxid in der Gasphase hergestellt werden.
6. Die Ammonsulfoxydation ist das beste Verfahren für die Darstellung der unter 3 genannten Verbindungen. Es wurde weiter gefunden, dass die Isopropylgruppe ebenfalls zur Nitrilgruppe abgebaut wird. Deshalb kann auch

aus p-Trimethylsilylcumol Trimethylsilylbenzotrill erhalten werden. Die Abspaltung der Nitrilgruppe bei der Ammonsulfoxydation von p-tert.-Butyltoluol wurde beobachtet. Es wurden die Reaktionsfolgen für mehrere Substanzen aufgestellt.

7. Die Gasphasennitrosierung erlaubte ebenfalls, wenn auch mit bescheideneren Ausbeuten, die Herstellung der unter 3 erwähnten siliciumorganischen Substanzen.
8. Die Ammoxydation von alkylsubstituierten, aromatischen Silanen lieferte keine Nitrilsilane.
9. Aktivkohle erwies sich als der geeignetste Katalysator für die Ammonsulfoxydation und, als Träger eingesetzt, für die Gasphasennitrosierung. Katalysatoren auf Siliciumoxid oder auf Aluminiumoxidbasis sind gänzlich ungeeignet. Hoher Silbergehalt der Kontakte fördert ebenfalls die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe.