



Doctoral Thesis

Ueber die katalytische Reduktion von Säureamiden

Author(s):

Gerliczy, Georg

Publication Date:

1955

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089758> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Über die katalytische Reduktion von Säureamiden

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

GEORG GERLICZY

Dipl. Ingenieur-Chemiker
ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr P.-D. Dr. A. Bieler

Sebacinsäureamid lässt sich in Gegenwart von Raney-Nickel bei 280-300°C zu 18-25 % zu Dekamethyldiamin reduzieren. Der Rest des Reaktionsproduktes besteht aus einem sekundären oder tertiären Amin, aus 1,10-Dekandiol und aus unverändertem Diamid. Das Diamin kondensiert, analog wie bei Adipinsäureamid, teilweise während der Reduktion, teilweise während der Fraktionierung mit anwesendem Diamid zu Polyamiden. Das in der Analyse bestimmte sekundäre Amin besteht wahrscheinlich aus Polyaminen — gebildet durch Kondensation von Diamid und Diol — oder aus hochsiedenden Piperidinderivaten.

4) Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den Monocarbonsäureamiden liessen sich die Amide der Dicarbonsäuren nur mit geringer Ausbeute in die entsprechenden Amine überführen. Die Diamide der Adipin- und Sebacinsäure liessen sich dabei zu 16-25 % in die entsprechenden Diamine überführen, wogegen Succinamid nur Spuren von Tetramethyldiamin lieferte. Bei letzterem wurde bei höheren Temperaturen eine Weiterreduktion zu Kohlenwasserstoffen beobachtet, was bei den höhermolekularen Diamiden nicht festgestellt werden konnte.

Als Reaktionsprodukte wurden neben den Aminen die entsprechenden α - ω -Dirole und Pyrrolidin- bzw. Piperidinderivate erhalten. Bei den für die Reduktion erforderlichen hohen Temperaturen kondensierten die entstandenen Diamine mit gleichzeitig anwesenden Diamiden zu Polyamiden. Aus dem gleichen Grunde liessen sich die während der Reaktion noch nicht kondensierten Diamine durch einfache Fraktionierung nicht trennen, da dabei ebenfalls Kondensation eintrat und im Rückstand eine harzige Masse verblieb.

Kupfer-Chromoxyd war für die Reduktion von Dicarbonsäureamiden ungeeignet, da sein wirksamer Temperaturbereich zu hoch liegt, sodass der grösste Teil der entstehenden Diamine noch während der Reaktion kondensierte. Die Gegenwart von Lösungsmitteln ist ohne Einfluss auf die Aminbildung.

Schlussergebnis

In vorliegender Arbeit wurde die Bildung von Aminen bei der katalytischen Reduktion von Säureamiden studiert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1) Als Katalysatoren zur Reduktion von Monocarbonsäureamiden eignen sich insbesondere Kupfer-Chromoxyd, Raney-Kobalt und Raney-Nickel. Kupferoxyd war seiner geringen Stabilität wegen ungeeignet.

2) Mit steigendem Wasserstoffdruck nimmt die Bildung von Aminen zuerst rasch, bei höheren Drucken langsam zu.

3) Säureamide lassen sich mit oder ohne Lösungsmittel zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Als Lösungsmittel eignen sich besonders Dioxan, Dekalin oder Fraktionen von höheren Kohlenwasserstoffen. Mit steigender Lösungsmittelmenge nimmt die Ausbeute an sekundärem Amin rasch ab, während die Ausbeute an primärem Amin eine Zunahme erfährt.

4) Bei der Reduktion von Säureamiden in Gegenwart von Ammoniak nimmt mit steigender Menge Ammoniak die Bildung von primärem Amin auf Kosten des sekundären Amins zu.

5) In Gegenwart von Ammoniak werden im Reaktionsgemisch eventuell vorhandene freie Säuren oder die entsprechenden Alkohole ebenfalls zu Aminen umgewandelt. Es können sich somit bei der Reduktion von Säureamiden mit Ammoniakzusatz keine Alkohole als Nebenprodukte bilden.

6) Mit steigender Kettenlänge der Monocarbonsäureamide nimmt die Ausbeute an Aminen zu. In Gegenwart von Kupfer-Chromoxyd lassen sich Monocarbonsäureamide mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül zu 70-100 % in die entsprechenden Amine

überführen. Säureamide mit zehn und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül lassen sich praktisch quantitativ in die Amine überführen.

In Gegenwart von Raney-Kobalt oder von Raney-Nickel lassen sich Monocarbonsäureamide mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül zu 55-100 % in die entsprechenden Amine überführen. Die Reduktion zu Aminen verläuft jedoch erst bei höhermolekularen Säureamiden quantitativ, da Raney-Katalysatoren den Abbau der niedrigmolekularen Amine zu Kohlenwasserstoffen stark begünstigen.

7) Dicarbonsäure-Diamide lassen sich über Kupfer-Chromoxyd nur zu einem sehr geringen Teil zu den entsprechenden Diaminen reduzieren, da diese bei der relativ hohen Reaktionstemperatur zur Kondensation mit Säureamiden neigen.

Über Raney-Kobalt und Raney-Nickel lassen sich Dicarbonsäure-Diamide mit Zusatz von Ammoniak zu 2-25 % in die entsprechenden Diamine überführen. Als Nebenprodukte entstehen Pyrrolidin- bzw. Piperidinderivate und die entsprechenden α - ω -Dirole. Ein Teil der Diamine kondensiert während der Reaktion mit anwesendem Diamid zu Polyamiden.