



Doctoral Thesis

Ueber die katalytische Reduktion aliphatischer Dicarbonsäurediamide zu α,ω -Diaminen

Author(s):

Heusser, Ulrich

Publication Date:

1962

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090535> →

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](#).

Prom. Nr. 3302

**Über die katalytische Reduktion
aliphatischer Dicarbonyldiamide
zu α, ω -Diaminen**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
ULRICH HEUSSER
dipl. Ingenieur-Chemiker E. T. H.
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich
1962

10 ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische Reduktion von Dicarbonsäurediamiden zu den α, ω -Diaminen an den Beispielen Adipinsäurediamid und Sebacinsäurediamid untersucht.

1. Eine Besprechung früherer Arbeiten über die katalytische Reduktion von Carbonsäureamidern ergab, dass die Reduktion bei Dicarbonsäureamidern prinzipiell gleichartig verläuft, dass aber, gegeben durch den bifunktionellen Charakter, zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten offen stehen.
2. Die Betrachtung der möglichen Nebenreaktionen ergab, dass die meisten von einer Abspaltung von Ammoniak begleitet sind. Es wurde auf die Beeinflussung der entsprechenden chemischen Gleichgewichte durch vorgelegtes Ammoniak hingewiesen.
3. Es wurde eine Analysenmethode entwickelt, die gestattet, primäre Amine des papierchromatographisch aufgetrennten Reduktionsproduktes quantitativ zu bestimmen.
4. Die Reduktion von Adipinsäurediamid wurde in Gegenwart von Raney-Nickel und Raney-Kobalt durchgeführt. Weiter erfuhr die Reduktion mit Raney-Kobalt eine systematische Untersuchung, indem die Einflüsse von Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Druck, Katalysatormenge und der Höhe des Ammoniakpartialdruckes studiert wurden.

Es erwies sich, dass Adipinsäurediamid oberhalb 210°C rasch reagiert, dass die Ausbeute an Hexamethyldiamin aber stark von den übrigen Reaktionsvariablen abhängt. Es war die Einhaltung milder Reaktionsbedingungen erforderlich, verbunden mit einem grossen Ammoniakanteil und dem Einsatz hoher Katalysatormengen. Die beste Ausbeute an Hexamethyldiamin lag aber auch in diesem Falle nur um 25 %.

5. Die Beständigkeit von Adipinsäurediamid und Hexamethyldiamin wurde überprüft. Adipinsäurediamid erwies sich in Anwesenheit von Ammoniak als praktisch beständig. Bei diesen Bedingungen ist die thermische Zersetzung von Hexamethyldiamin gleichfalls gering. Es ist aber instabil in Gegenwart von Raney-Kobalt, indem es dann leicht reagiert und dabei hauptsächlich einen Ringschluss zu Hexamethylenimin eingeht. Die katalytische Zersetzung ist bei Temperaturen höher als 140°C ausgeprägt. Eine starke Abhängigkeit vom Ammoniakdruck wurde beobachtet; es war aber nicht möglich, selbst bei hohen Ammoniakmengen, die Zersetzung vollständig zu verhindern. Die Zersetzungsreaktion verläuft so rasch, dass sie, bedingt durch die Aufheiz- und Abkühlzeiten des Autoklaven, im Chargenbetrieb nicht vermieden werden kann.

Erst bei der Einhaltung kurzer Kontaktzeiten in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor konnte der Zersetzung wirksam begegnet werden.

6. Sebacinsäurediamid liess sich zwischen 230 und 240°C in Gegenwart von Raney-Kobalt mit Ausbeuten bis zu 42 % zu Dekamethyldiamin reduzieren. Auch hier erwiesen sich hohe Katalysatormengen als vorteilhaft; hingegen hatten modifizierte Katalysatoren und aktivierend wirkende Zusätze keinen günstigen Einfluss.
7. Die Prüfung der Stabilität zeigte, dass Dekamethyldiamin bei den geforderten Reaktionsbedingungen wesentlich beständiger ist als Hexamethyldiamin. In Gegenwart von Sebacinsäurediamid erfolgt aber Kondensation zu Polyamiden, welche sich indessen durch die Anwendung von Ammoniak weitgehend verhindern lässt.