



Doctoral Thesis

## Über die katalytische Hydrierung aliphatischer Nitrile und die kolorimetrische Bestimmung von Alkylaminen

**Author(s):**

Willi, August

**Publication Date:**

1948

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090923> →

**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 Hydrierung aliphatischer Nitrile und die kolorimetrische Bestimmung von Alkylaminen

---

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG  
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON  
AUGUST WILLI  
dipl. Ingenieur-Chemiker,  
von Dielsdorf

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

---

1948

Buchdruckerei P. Leuenberger, Zürich-Oerlikon

## Zusammenfassung.

1. Es wurde die Literatur über die katalytische Hydrierung aliphatischer Nitrile, die gegenseitige Umwandlung primärer, sekundärer und tertiärer Alkylamine, sowie deren Hydrierung und analytische Bestimmung besprochen.

Während über die Hydrierung der niedrigmolekularen Nitrile umfangreiche Versuchsergebnisse vorliegen, beschränken sich die Angaben über die höheren Homologen auf Einzelfälle. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine Gruppe höhermolekularer Nitrile auf ihre Reduzierbarkeit untersucht.

Die zahlreichen Verfahren zur quantitativen Bestimmung aliphatischer Amine sind mit wenigen Ausnahmen nur bei niedrigmolekularen Basen anwendbar. Es wurde deshalb versucht, eine weitere, neue Methode für höhermolekulare Amine auszuarbeiten.

2. Auf Grund der qualitativen Farbreaktion von Rimini zum Nachweis aliphatischer Amine wurde eine kolorimetrische Methode entwickelt, um die Hydrochloride von primären höhermolekularen Alkylaminen im Gemisch mit denjenigen der sekundären und tertiären Basen zu bestimmen.

Darnach können die Hydrochloride von Hexyl-, Octyl- und Decylamin in Mengen von 0,5—1,9 mg, diejenigen von Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylamin mit 1,0—3,8 mg auf mindestens  $\pm 2,5\%$  genau bestimmt werden, sofern das betreffende Aminsalzgemisch mindestens 10 % der gesuchten Komponente enthält. Unterhalb dieser Konzentration ist die Bestimmung des primären Amins nicht mehr möglich, da in diesem Fall das sekundäre und das tertiäre Amin stören, indem sie die Extinktion der Färbungen stark vermindern.

Die Extinktion ändert sich mit der Zeit und der Temperatur. Man muss daher eine konstante Entwicklungszeit der Färbungen innehalten und bei konstanter Temperatur arbeiten. Die für die verschiedenen Amine erhaltenen Eichkurven stellen Geraden dar, die in ihrer Gesamtheit ein Strahlenbüschel bilden und deren Neigung mit steigender Kettenlänge des Amins abnimmt.

3. Mit *i*-Capro-, *n*-Capro- und Caprylonitril wurden Hydrierungsversuche in der Gasphase in Anwesenheit von Raney-Nickel als Katalysator durchgeführt.

Die unter Verwendung von reinem Wasserstoff resultierenden kleinen Ausbeuten an primärem Amin konnten durch einen Zusatz von Ammoniak zum Wasserstoff erhöht werden. Die besten Resultate wurden hierbei mit einem Gasgemisch aus 5 Teilen Wasserstoff und 1 Teil Ammoniak erzielt. Mit steigender Ammoniak-Konzentration nahm die Bildung von Monoalkylamin zu, die Menge der total gebildeten Amine ab.

Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich von 160 bis 250° durchgeführt. Oberhalb dieser Temperatur konnten wegen der Zersetzung der Ausgangsprodukte keine Amine mehr erhalten werden. Beim *i*-Capronitril erhielt man mit zunehmender Temperatur zuerst ansteigende, dann fallende Aminaussbeuten, während bei den anderen Nitrilen das Optimum bei der niedrigsten Versuchstemperatur, also in der Nähe des Siedepunktes lag. *n*-Capronitril lieferte höhere Ausbeuten als der Isokörper.

Der Anteil des primärenamins am Basengemisch stieg vom *i*-Capro- bis zum Caprylonitril von 27 auf 58 %.

4. Weitere Versuche erfolgten in flüssiger Phase in Gegenwart eines Lösungsmittels und mit Raney-Nickel als Katalysator. Es wurden *i*-Capro-, *n*-Capronitril und die übrigen Nitrile mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen bis zum Palmitonitril hydriert. Dabei fiel — im Gegensatz zu den Versuchen in der Gasphase — das primäre Amin durchwegs als Hauptprodukt an. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug meist 95—100 % der Theorie.

Bei der Reduktion der verschiedenen Nitrile in Alkohol bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur nahm die Hydriergeschwindigkeit mit wachsender Kettenlänge bis zum Myristonitril ab, ebenso der Anteil der primären Base im resultierenden Amingemisch; die Menge des tertiärenamins war gering und änderte sich nur wenig. Beim Palmitonitril stieg indessen sowohl die Hydriergeschwindigkeit als auch die Ausbeute an Monoalkylamin wiederum an. *n*-Capronitril lieferte grössere Ausbeuten als der Isokörper.

Der Ersatz des Aethanols durch Methanol hatte keine nennenswerten Änderungen zur Folge. Der Einfluss eines grösseren Wassergehaltes dieser beiden Lösungsmittel erwies sich als schwankend und in den meisten Fällen als unbedeutend. Dagegen wurde mit Cyclohexan als Lösungsmittel die Bildung des primären

Amins bei gleichbleibender Hydriergeschwindigkeit stark begünstigt.

Erhöhung der Temperatur, der Katalysatormenge, des Druckes oder Erniedrigung der Konzentration der Nitrillösung hatten bei der Hydrierung in Alkohol eine grosse Beschleunigung der Wasserstoff-Aufnahme zur Folge, ohne dass hierbei die Bildung des primären Amins wesentlich begünstigt worden wäre.

Eine stark erhöhte Bildung von Monoalkylamin wurde dagegen beobachtet, wenn der Nitrillösung viel konzentriertes Ammoniak oder wenig Natronlauge zugefügt wurde. Im ersten Fall resultierte bei der Reduktion von Lauronitril in Alkohol ein Amingemisch mit 90 %, im zweiten Fall ein solches mit sogar 96 % Mono-Dodecylamin.

5. Der Reaktionsmechanismus nach Mignonac-von Braun wurde bestätigt. Die Tatsache, dass in Anwesenheit von Ammoniak, Aminen oder starken Alkalien die Bildung der primären Base begünstigt wird, wurde auf die Alkalinität dieser Zusätze zurückgeführt.