

# Über die Herstellung einiger aliphatischer Amine aus Alkoholen

---

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**ALDO RIVA**

Dipl. Ingenieur-Chemiker  
aus Lugano

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

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



ZÜRICH 1948

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.

## Zusammenfassung

1. Es wurde eine systematische Untersuchung der katalytischen Herstellung der Amine aus normalen aliphatischen Alkoholen und Ammoniak durchgeführt. Bei den Versuchen kamen n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- und n-Dodecylalkohol zur Verwendung. Die Versuche wurden in der Gasphase und ohne Anwendung von Druck ausgeführt.
2. Als Katalysator wurde immer aktive Tonerde gebraucht. Sie ist praktisch unbegrenzt haltbar und kann regeneriert werden, wenn die Aktivität durch Rußabscheidung zurückgeht.
3. Es wurde der Einfluß der möglichen veränderlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Molverhältnis Ammoniak zu Alkohol, Berührungszeit mit dem Katalysator) untersucht.
  - a) Der Temperatureinfluß wurde im Bereich von 250 bis 425<sup>0</sup> untersucht. In allen Fällen wurde das Maximum der Aminausbeute bei 300—325<sup>0</sup> gefunden. Oberhalb 400<sup>0</sup> ist die Aminbildung praktisch gleich null, und die Reaktion verläuft in Richtung der Olefin- und Gasbildung. Tiefe Temperatur begünstigt die Bildung der sekundären und tertiären Amine. Für Hexyl- und Heptylalkohol nimmt die relative Ausbeute an primärem Amin regelmäßig mit der Temperatur zu. Für die anderen Alkohole erreicht sie hingegen ein Maximum, dann nimmt sie unter Zunahme derjenigen der sekundären Amine ab. Dieses Verhalten kann durch die leichte Zersetzbarkeit der höheren primären Amine auf dem Katalysator erklärt werden.
  - b) Der Einfluß des Mol-Verhältnisses Ammoniak zu Alkohol wurde im Bereich von 1:2 bis 10:1 untersucht. Die maximale Aminaussbeute (auf die Gesamtmenge des verwendeten

Alkohols berechnet) wurde stets bei der höchsten Ammoniak-Konzentration gefunden. Die Bildung der primären Amine wird durch Ammoniak-Überschuß begünstigt, die der tertiären und sekundären Amine dagegen, wenn auch in geringerem Maße, durch Alkohol-Überschuß.

- c) Die Berührungszeit mit dem Katalysator hat ein verschiedenes Verhalten der Alkohole mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome gegenüber den geradzahligen bei sehr kurzen Kontaktzeiten gezeigt. Von einer bestimmten Zeit an ist das Verhalten für alle Alkohole analog, d. h. die Bildung der primären Amine nimmt mit zunehmender Kontaktzeit ab, diejenige der sekundären und tertiären Amine aber zu. Die Alkohole mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome folgen dieser Regel auch bei sehr kurzen Kontaktzeiten genau.
4. Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf die bei der Reaktion entstandenen Neutralkörper, von denen Alkohole, Olefine, Äther und Gase bestimmt wurden.
    - a) Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des zurückgewonnenen Alkohols und des gebildeten Äthers bis auf Null ab, gleichzeitig wurde eine Zunahme der Olefin- und Gasbildung beobachtet.
    - b) Mit wachsender Ammoniakkonzentration sinkt der Alkohol- und Äthergehalt, unter Zunahme der Olefine und Gase.
    - c) Der Gehalt an Alkohol und Äther im Neutralkörpergemisch wird geringer, je länger die Kontaktzeit der reagierenden Gase mit dem Katalysator ist. Die Olefinbildung wird damit natürlich befördert.
    - d) Die gebildeten Gase bestehen hauptsächlich aus Olefinen und Wasserstoff neben Spuren von Kohlenoxyd.
  5. Es wurden Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus ausgeführt. Die Temperatur spielt dabei eine große Rolle. Unterhalb einer bestimmten Temperatur scheint die katalytische Aminbildung aus Alkohol und Ammoniak über die Ätherstufe zu verlaufen. Oberhalb dieser Temperatur führt die Reaktion

zwischen Alkohol und Ammoniak unter Wasseraustritt zur Bildung der Amine. Bei ganz hohen Temperaturen wurden die Zersetzbarkeit und die Umwandlungsfähigkeit der Amine auf dem Katalysator für die Erklärung des Reaktionsmechanismus berücksichtigt. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden Umsetzungen zwischen Di-n-heptyläther und Ammoniak, sowie zwischen n-Octylamin und Ammoniak ausgeführt.

6. Es wurden Versuche zur Lenkung der Reaktion in Richtung der vermehrten Bildung des primärenamins durchgeführt. Ein Zusatz von Wasser hat sich dabei besonders bewährt.