

Diss. Nr. 3890

**Über die  
katalytische Cycloaminierung  
von Diäthanolamin zu Piperazin**

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

vorgelegt von  
RENÉ GNEHM  
dipl. Ing.-Chem. ETH  
geboren am 4. Februar 1933  
von Thalwil (Kanton Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. A. Guyer, Referent  
Prof. Dr. H. Hopff, Korreferent

1967, Zürich, Ed. Truninger

## 12. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die katalytische Cycloaminierung von Diäthanolamin in flüssiger Phase studiert.

1. Aus der Literatur liessen sich nur wenige und zum Teil widersprüchliche Hinweise bezüglich des Einflusses der Versuchsvariablen sowie der Art des Reaktionsmechanismus entnehmen.
2. Die Herstellung von Piperazin aus Diäthanolamin wurde vorerst in diskontinuierlichen Versuchen mit einem Raney-Nickel-Magnesium-Katalysator untersucht. Hierbei wurde der Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes, der Temperatur, der Reaktionsdauer, des Druckes, der Katalysatormenge und des molaren Verhältnisses von Diäthanolamin zu Ammoniak ermittelt. Der Reaktionsverlauf konnte aufgrund der mittels Dünnschichtchromatographie qualitativ und quantitativ erfassten Produkte verfolgt werden.
3. In Uebereinstimmung mit einem als Arbeitshypothese formulierten Reaktionsmechanismus wurde gefunden, dass die Bildung von Piperazin aus Diäthanolamin über das Zwischenprodukt N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin verläuft. Dabei handelt es sich um eine Oxido-Reduktion und nicht um einen einfachen Dehydratisierungsvorgang. Eine direkte Dehydratisierung des Diäthanolamins zu Morpholin bzw. N,N'-Bis(2-Hydroxyäthyl)-piperazin findet erst bei höheren Temperaturen statt. Neben- und Folgeprodukte entstehen einerseits durch hydrierende Spaltung, andererseits durch thermische Zersetzung des Piperazins wie auch des Diäthanolamins.
4. Bestätigt wurde der angenommene Reaktionsmechanismus einmal durch das Studium der Piperazinerzersetzung, sodann durch die Cyclisierung resp. Cycloaminierung von N-(2-Hydroxyäthyl)-äthylendiamin, Diäthylenglykol und N-Methyl-diäthanolamin.
5. Schliesslich wurde die Cycloaminierung von Diäthanolamin in einer kontinuierlichen Apparatur durchgeführt. Es zeigte sich auch hier, dass durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entweder Piperazin, N-Methyl-piperazine oder N-Aethyl-piperazine als Hauptprodukte erhalten werden können.

6. Es gelang damit, Piperazin sowohl diskontinuierlich wie auch kontinuierlich in Ausbeuten von 80 - 90% aus Diäthanolamin herzustellen. Dies war möglich, weil sich der Reaktionsmechanismus aufgrund der auftretenden Neben- und Folgeprodukte weitgehend aufklären liess und damit die Wahl der optimalen Reaktionsbedingungen erleichtert wurde.