

Ueber die Herstellung höhermolekularer aliphatischer Amine

Doctoral Thesis

Author(s):

Deutsch, Dénes Laszlo

Publication date:

1946

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000101352>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Über die Herstellung höhermolekularer aliphatischer Amine

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
DÉNES L. DEÜTSCH
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Budapest

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David



ZÜRICH 1946

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Herstellung der höhermolekularen aliphatischen Amine aus den entsprechenden Alkoholen mittels Ammoniak unter Normaldruck in Gegenwart eines geeigneten Katalysators systematisch untersucht. Die Versuche wurden mit Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol durchgeführt.

a) Von den drei veränderlichen physikalischen Versuchsbedingungen hat die Temperatur den größten Einfluß auf den Verlauf der Ammonolyse. Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich von 300—400° durchgeführt. Oberhalb dieser Temperatur konnten wegen Zersetzung der Ausgangsprodukte und Olefinbildung keine Amine mehr erhalten werden. Die einzelnen Alkohole weisen keine wesentlichen Unterschiede auf, doch ist die optimale Temperatur der maximalen Ausbeuten mit steigendem Molekulargewicht etwas nach oben verschoben. In allen Fällen erhielt man eine zuerst ansteigende, nachher fallende Umsatzkurve. Das Verhalten der primären und sekundären Amine ist ungefähr das selbe, da beide eine parabolische Charakteristik aufweisen. Tertiäre Amine bilden sich nur bei relativ tieferen Temperaturen und nur in kleinen Prozentsätzen.

b) Der Einfluß des Verhältnisses zwischen Alkohol und Ammoniak ist bezüglich des Verlaufes der Reaktion geringer als derjenige der Temperatur. Es wurde im Bereich von 1:1,2 bis 1:10 gearbeitet. Die höchsten Ausbeuten an totalen und primären Aminen wurden immer bei den größten zur Anwendung gelangten Ammoniaküberschüssen erreicht; beide Umsatzkurven zeigen somit eine ansteigende Tendenz. Die besten Ausbeuten an sekundären Aminen werden bei einem Verhältnis von 1:3 erhalten. Tertiäre Amine bilden sich bei nur ganz kleinen Ammoniakkonzentrationen und in minimalen Mengen.

c) Die Versuchsdauer übt von den drei variablen Bedingungen auf die Total-Amin-Ausbeute den kleinsten Einfluß aus. Das primäre Amin entsteht bei relativ kurzer Versuchsdauer in größter Ausbeute, während die des sekundärenamins eine zunehmende Charakteristik zeigt, und erst bei der längsten zur Anwendung gelangten Versuchsdauer ihr Maximum erreicht. Die Bildung des tertiärenamins wird durch lange Versuchszeiten begünstigt.

2. Um eine bessere Übersicht über das Verhalten der verschiedenen Alkohole zu gewähren, wurden die Versuche immer mit demselben Katalysator durchgeführt. Als solcher wurde ein Tonerdegel, welches aus einer Aluminatlösung mit Kohlendioxid gefällt worden war, verwendet. Er konnte im Reaktionsofen selbst mittels Preßluft bei 400° regeneriert werden.

3. In der vorliegenden Arbeit wurde zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an primären, sekundären und tertiären Aminen die Analysenmethode von *Hierneis* umgearbeitet und verwendet. Diese zeigte gute Resultate, doch wurden dadurch nur die funktionellen Gruppen bestimmt. Die Analysen bei den Versuchen zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurden demzufolge mittels fraktionierten Destillationen durchgeführt. Die Trennung der verschiedenen Neutralprodukte erfolgte ebenfalls durch fraktionierte Vakuumdestillation.

4. Zur Klärung des Reaktionsmechanismus wurden einige Versuche ausgeführt, die folgende Ergebnisse aufwiesen:

Auf Grund der durchgeführten Versuche konnte die Theorie über den Reaktionsmechanismus von *Sabatier* und *Mailhe* bestätigt und auch für die hochmolekularen aliphatischen Amine angewendet werden. Nach dieser ist als Primär-Reaktion die Bildung des primärenamins aus Alkohol und Ammoniak unter Wasseraustritt zu verstehen. Aus der Reaktion des schon gebildeten primärenamins mit einem weiteren Molekül Alkohol konnte die Entstehung des sekundärenamins nachgewiesen werden. Tertiäres Amin bildet sich aus dem sekundären Amin und Alkohol.

Bei relativ tiefen Temperaturen konnte eine Nebenreaktion festgestellt werden. Durch eine Äther-Zwischenstufe entsteht als

Primär-Reaktion das sekundäre Amin, welches teilweise zum entsprechenden tertiären Amin weiterreagiert. So konnten bei den oben erwähnten Temperaturen relativ größere Mengen tertiäre Amine erhalten werden.

Es läßt sich vermuten, daß zwischen den primären und sekundären Aminen ein Gleichgewicht besteht, welches von der Temperatur beeinflußt wird.

Unter Anwendung großer Ammoniaküberschüsse ist es gelungen, sekundäres Amin teilweise in das entsprechende primäre Amin zurückzuführen.

Die Amine sind gegenüber dem Einfluß der Temperatur beständiger als die Alkohole.