

Prom. Nr. 1996

Die katalytische Aminierung von Alkoholen in flüssiger Phase

Von der Eidgenössischen
Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

WALTER HESS

dipl. Ingenieur-Chemiker
von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Privatdozent Dr. A. Bieler

Zug 1951

Buchdruckerei W. Zürchers Erben

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die katalytische Herstellung verschiedener Amine aus Alkoholen und Ammoniak in flüssiger Phase in Gegenwart von Lösungsmitteln und mit Aluminiumoxyd als Katalysator bei Atmosphärendruck untersucht.

a) Es wurden Versuche mit einem höheren aliphatischen Alkohol, Dodecylalkohol, und mit drei aryl-aliphatischen Alkoholen, Benzylalkohol, β -Phenyläthylalkohol und α -Naphthylcarbinol, durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Reaktion durch Lösungsmittelzusätze beeinflußt wird und daß die Umsetzungen von der Art der Lösungsmittel abhängen.

b) Bei Verwendung von Nitroverbindungen als Lösungsmittel konnten hohe Umsätze erzielt werden. Es zeigte sich aber, daß auch die Lösungsmittel Reaktionen eingehen. Von den untersuchten Alkoholen ließ sich Benzylalkohol am leichtesten umsetzen.

c) Kohlenwasserstoffe beeinflussen die Reaktion in weit geringerem Maße als Nitroverbindungen. Auch in deren Gegenwart reagiert Benzylalkohol leichter als die andern Alkohole.

d) In Abwesenheit von Lösungsmitteln fand nur mit α -Naphthylcarbinol eine nennenswerte Umsetzung statt. Es zeigt sich also, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Anwesenheit von Lösungsmitteln für die Reaktion wesentlich ist.

2. Es wurden mit Dodecylalkohol und Benzylalkohol Versuche bei erhöhtem Druck ausgeführt.

a) In Gegenwart von Nitrobenzol wurden hohe Umsätze erzielt. Es wurde aber auch hier festgestellt, daß das Lösungsmittel Zersetzungen erleidet, was sich auf die Aufarbeitung der Produkte ungünstig auswirkt.

b) Bei Verwendung von β -Methylnaphthalin als Lösungsmittel wurden farblose, gut analysierbare Produkte erhalten, die in erster Linie aus primären Aminen bestanden.

c) In Abwesenheit von Lösungsmitteln waren die Umsätze geringer als in Gegenwart von Nitroverbindungen und Kohlen-

wasserstoffen. Mit zunehmender Reaktionsdauer und ansteigender Temperatur wurde bei diesen Versuchen eine Erhöhung der Totalaminausbeute festgestellt, während der Gehalt an primärem Amin zugunsten desjenigen an sekundärem zurückging. Tertiäres Amin wurde nur bei längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur gefunden.

Die Versuche zeigen, daß die Anwesenheit von Lösungsmitteln höhere Umsätze und vermehrte Bildung von primären Aminen zur Folge hat.

d) Bei der Ausführung der Aminierungsreaktion unter erhöhtem Druck ergaben sich bessere Resultate als beim Arbeiten bei Atmosphärendruck, was teils auf die höhere Versuchstemperatur, teils auf die höhere Ammoniakkonzentration zurückgeführt werden kann.

3. Auf Grund der Versuche konnte die Theorie von S a b a t i e r und M a i l h e für Benzyl- und Dodecylalkohol im untersuchten Temperaturgebiet, das bis 280°C reichte, bestätigt werden. Die Primärreaktion ist danach die Bildung von primären Aminen, aus denen sich durch Weiterumsetzung sekundäre und tertiäre Amine bilden.