

Die Umsetzung von Aminen an Aluminiumoxyd-Kontakten. III¹⁾

Bildung von Dibenzylamin, Benzonitril und Toluol aus Benzylamin

Von ALFRED RIECHE und ROLF MÖLLER

Inhaltsübersicht

Benzylamin geht bereits bei 300° am Aluminiumoxyd-Kontakt zu 46% in Dibenzylamin über. Bei höherer Temperatur entsteht durch eine Disproportionierungs-Reaktion Toluol, Benzonitril, neben Ammoniak sowie Stilben und Wasserstoff als Nebenprodukte.

In den beiden voranstehenden Mitteilungen wurde die Umsetzung von aromatischen Aminen in der Dampfphase an Aluminiumoxyd-Kontakten als eine Ionenreaktion, bei der Arylammonium- und Arylcarbenium-Ionen als Zwischenstufen auftreten und aus dem Katalysator abgespaltene Protonen das auslösende Moment sind, gedeutet. Da Benzyldeivate besonders leicht Benzylionen bilden, so war es interessant, in diesem Zusammenhang das Verhalten des Benzylamins an Tonerde-Kontakten zu untersuchen.

Die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe des Benzylamins ist, verglichen mit einer aromatisch gebundenen, sehr erhöht. So trat dann auch bereits bei 300° die Reaktion ein, die beim Anilin erst über 400° einzschaltete. Es wurde in der Laboratoriumsapparatur der I. Mitteilung mit dem Kontakt L₈ gearbeitet, bei einer Beaufschlagung von 225 cm³ Kontakt mit 20–25 g Benzylamin/h. Der Kontakt blieb hell und zeigte keine Beladung mit Kohle.

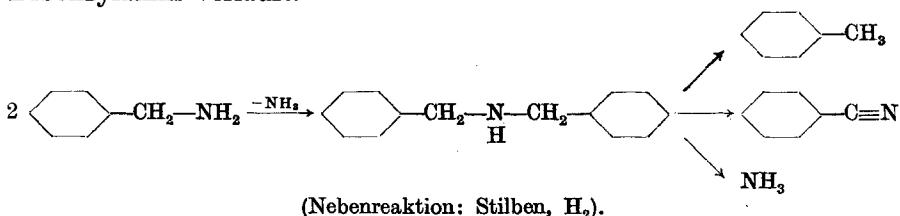
Hauptprodukt der Reaktion war Dibenzylamin (46,6% des eingesetzten Benzylamins), daneben entstand Toluol (8%) und sehr wenig Tribenzylamin (0,8%). Die Bildung des Toluols deutete bereits auf eine weitere Umsetzung des Dibenzylamins hin. Diese Nebenreaktion wurde bei einer Umsetzungstemperatur von 450°, also der günstigsten Arbeitstemperatur für die Diphenylaminherstellung, zur Hauptreaktion. Es entstanden 47% Toluol, 30% Benzonitril und 2,5% Stilben. Bereits SABATIER und GAUDION²⁾ fanden eine ähnliche Umsetzung des Benzylamins an einem Nickel-Kontakt.

¹⁾ I. und II. Mitt., J. prakt. Chem. **15**, 24 (1961) u. **15**, 44 (1961).

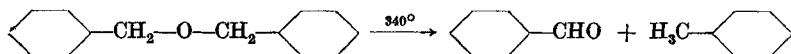
²⁾ P. SABATIER u. G. GAUDION C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **165**, 226 (1917).

Das entstandene Ammoniak-Gas wurde in einem Rieselturm mit Salzsäure ausgewaschen. Es hinterblieb ein Restgas, das im wesentlichen aus Wasserstoff bestand.

In einem weiteren Versuch stellten wir fest, daß die mit Benzylamin bei 450° verlaufende Umsetzung mit Dibenzylamin bereits bei 370° zu der etwa gleichen Menge Toluol, Benzonitril und Stilben in etwa demselben Verhältnis führt. Auch hierbei ist die Bildung von Ammoniak und Wasserstoff in kleinen Mengen zu beobachten. Daraus ist zu schließen, daß die Bildung von Toluol, Benzonitril und Stilben aus Benzylamin über Dibenzylamin verläuft.



Diese Reaktion erinnert an die Disproportionierung von Dibenzyläther zu gleichen Teilen Toluol und Benzaldehyd, die, wie wir fanden³⁾, sowohl am Aluminiumoxyd-Kontakt als auch rein thermisch in gleicher Weise vor sich geht:



Daneben entstand hier allerdings nicht Stilben, sondern eine kleine Menge Anthracen. Diese Reaktion ist analog der Disproportionierung von Diisochromanyläther in Isochromanon und Isochroman⁴⁾ unter dem Einfluß von Protonen als eine Ionenreaktion zu betrachten. Es ist wahrscheinlich, daß die Spaltung von Dibenzylamin in Toluol und Benzonitril einem ähnlichen Mechanismus unterliegt: Es bilden sich Benzylcarbenium-Ionen, die durch Abspaltung eines Hydridions aus dem stickstoffhaltigen Rest zu Toluol hydriert werden. Dieser wird bis zum Benzonitril dehydriert. Ein Teil des dabei freiwerdenden Wasserstoffs wird auch zu Ammoniak gebunden.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Benzylamin am Al₂O₃-Kontakt L₈

1. Umsetzung bei 300°

Auf 225 ml Kontakt pro Stunde 20 bis 25 g Benzylamin zugetropft. Benzylamin: Kp₁₀: 69—70°, n_D²⁰ 1,5438. Die Reaktion gab sich durch heftige Ammoniakentwicklung zu

³⁾ A. RIECHE u. H. SEEBOTH, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

⁴⁾ A. RIECHE u. H. SCHMITZ, Chem. Ber. **90**, 531 (1957).

erkennen, und das durchgesetzte Produkt war schwach gefärbt. Der Kontakt blieb hell und enthielt keine Ablagerungsprodukte. Von 628 g Benzylamin wurden nach Beendigung des Versuches 589 g in Form von Ausgangs- und Umsetzungsprodukt erhalten. Die Aufarbeitung dieses Gemisches ergab folgende Werte:

1. 49,6 g Toluol, Kp.: 90–150°
(7,94% des eingesetzten Benzylamins),
2. 245,4 g Benzylamin, Kp._s: 63–83° (n_D^{20} : 1,5432),
3. 290 g Dibenzylamin, Kp._s: 160–163° (n_D^{20} : 1,5770)
(46,6% des eingesetzten Benzylamins),
4. 5 g Tribenzylamin, Schmp. 92°
(0,8% des eingesetzten Benzylamins).

2. Umsetzung bei 445–450°

50 g Benzylamin pro Stunde eingesetzt. Die Reaktion erfolgte unter starker Ammoniakentwicklung. Nach Absorption des Ammoniaks in einem Salzsäure-Rieselturm wurde noch Wasserstoff nachgewiesen. Das durchgesetzte Produkt besaß eine weinrote Farbe, und der Kontakt zeigte nach Beendigung des Versuches eine geringe Vergrauung.

854 g Benzylamin ergaben 738 g. Die Aufarbeitung dieses Gemisches ergab folgende Zusammensetzung:

1. 401 g Toluol, Kp.: 109,5–111°
(d. s. 47% des eingesetzten Benzylamins),
2. 256,4 g Benzonitril, Kp.: 188–190°, n_D^{20} : 1,5288
(d. s. 30% des eingesetzten Benzylamins),
3. 62 g Rückstand, rotbraunes Öl, das teilweise kristallisierte.

Die Kristalle wurden mit Petroläther gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol, Schmp. 123–124°. Die Substanz erwies sich als Stilben, das mit Brom in Dibromstilben vom Schmp. 234–235° übergeführt werden konnte (Schmp. 237°⁵⁾).

Der Rückstand wurde nach Abtrennung des Stilbens im Vakuum destilliert:

1. Kp.₆: 120–140°,
2. Kp.₆: 140–170°,
3. verharzter Rückstand.

Die Fraktion II bestand ebenfalls aus Stilben. Aus Methanol Schmp. 123°. In der methanolischen Lösung wurde ein kleiner Anteil Dibenzyl isoliert. Schmp. 52°. Es wurden insgesamt 20 g Stilben erhalten, d. s. 2,5% des eingesetzten Benzylamins.

Umsetzung von Dibenzylamin bei 370° am Al₂O₃-Kontakt L₈

Durchsatz 27 g Dibenzylamin in der Stunde, direkt in die Reaktionsapparatur eingetropft. Die Umsetzung verlief unter Ammoniakabspaltung und Benzonitrilbildung.

Von 95,3 g eingesetztem Dibenzylamin wurden

- 45,9 g Toluol, Kp.: 109–111°
(d. s. 48% des eingesetzten Dibenzylamins),
- 26,9 g Benzonitril, Kp.: 188–190°
(d. s. 28,2% des eingesetzten Dibenzylamins),
- 5,1 g Stilben
(5,4% des eingesetzten Dibenzylamins)

⁵⁾ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. Chem. 198, 127 (1879).

erhalten. Neben Ammoniak wurde nach Wegnahme desselben über einen Salzsäure-Riesel-turm Wasserstoff gasanalytisch nachgewiesen.

In 128 ml aufgefangenem Gas wurden 32,2% Wasserstoff gefunden.

Berlin-Adlershof und Wolfen (Krs. Bitterfeld), Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1961.