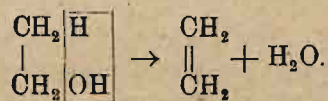


Eugenja i Kazimierz Smoleńscy.

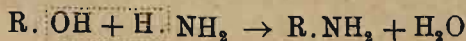
## O alkilowaniu amonjaku i amin. <sup>1)</sup>

Dzięki pracom Sabatier'a posiadamy dziś łatwy sposób otrzymywania węglowodorów etylenowych z alkoholi przez katalityczne działanie tlenku glinu w wysokiej temperaturze (300—400°C). Reakcja polega na oderwaniu cząsteczki wody od alkoholu:

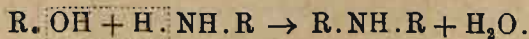


Sposób ten nasunął nam myśl, czy nie udałoby się zastosować podobnej metody do otrzymywania amin tłuszczowych z alkoholi i amonjaku oraz do alkilowania amin tłuszczowych i aromatycznych za pomocą alkoholu.

Podobnie jak w sposobie Sabatier'a, cząsteczka wody zostaje utworzona z *OH* i *H*, oderwanych od cząsteczki alkoholu, można było sobie wyobrazić utworzenie wody z *OH*, oderwanego od alkoholu, i *H*, oderwanego od amonjaku lub aminy, z wytworzeniem alkiloamin z połączenia resztek alkoholu i amonjaku lub aminy:



lub



Już pierwsze doświadczenia z przepuszczaniem mieszaniny pary  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  i  $\text{NH}_3$  nad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>2)</sup> w temperaturach powyżej 300°

<sup>1)</sup> Praca niniejsza była referowana na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w d. 11 grudnia 1920 r.

<sup>2)</sup> W rzeczywistości do reakcji Sabatier'a używa się nie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lecz  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , otrzymany przez strącenie i wysuszony w temperaturze nie wyższej

wykazały jakościowo, że tworzą się w godnych uwagi ilościach jedno- i dwu-etyloaminy<sup>1)</sup>.

Zachęcenii tym dobrym początkiem przeprowadziliśmy cały szereg doświadczeń ściślejszych w celu: 1) dokładniejszego określenia warunków otrzymania dobrego wydatku etyloamin; 2) opracowania warunków przeważnego tworzenia się dwuetyloaminy, potrzebnej nam do celów technicznych; 3) zbadania postronnych produktów reakcji; 4) zastosowania tej metody do otrzymywania metylo-, butylo- i amylo-amin; 5) zastosowania tej metody do metylowania (wogóle alkilowania) amin aromatycznych.

Prace te były prowadzone przez nas w latach 1915 i 1916 w Laboratorjum Technologji produktów spożywczych Instytutu Technologicznego w Petersburgu. Po przyjeździe naszym do Warszawy na wiosnę roku 1919 znaleźliśmy w „Centralblacie“ z r. 1918 (t. II) streszczenie pracy p. Mailhe, który zastosował taką samą, jak nasza metodę, do metylowania aniliny i toluidyny.

Zmusza nas to ogłoszenia drukiem osiągniętych rezultatów, ażeby zastrzedz sobie prawo do dalszej pracy w tej dziedzinie. To przedwczesne ogłoszenie drukiem naszej pracy jest dla nas tem uciążliwsze, że notaty oryginalne pozostały w Petersburgu i możemy korzystać tylko ze streszczenia pracy, przywiezionego do Warszawy.

## I. Otrzymywanie amin tłuszczowych z alkoholi i amonjaku.

A. Etyloaminy. Doświadczenia prowadziliśmy w następujący sposób. Rura porcelanowa (o średnicy 24 mm i długości 100 cm), w części swej głównej (80 cm) była napełniana katalizatorem, użytym bądź w nieforemnych kawałkach, wybranych ze sprzedanego preparatu, bądź w kulkach, uformowanych ze sproszkowanego materiału, zarobionego z niewielką ilością wody, wysuszonych początkowo na powietrzu, potem w suszarce w temp. 100°—110° i ostatecznie w rurze w temp. 300°. Otrzymane w ten sposób kulki były

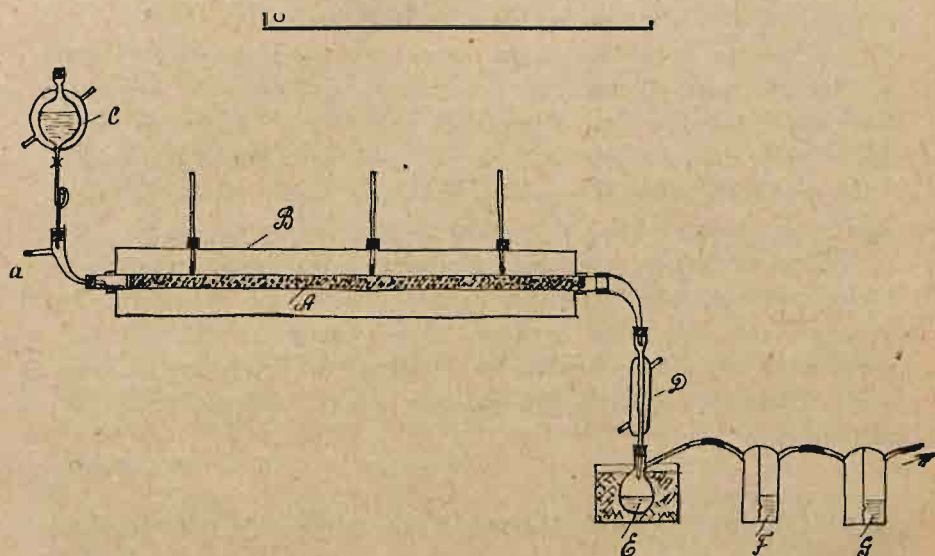
---

od stosowanej przy reakcji. Tlenek glinu wysuszony w zbyt wysokiej temperaturze posiada gorsze własności katalityczne, a wyprażony — utraci je prawie zupełnie. Dotyczy to również reakcji alkilowania amonjaku.

<sup>1)</sup> Te pierwsze doświadczenia były wykonane na moje zlecenie na początku roku 1915 przez p. Józefa Jankowskiego, wtedy studenta Instyt. Technol. w Petersburgu.



dostatecznie porowate w swej masie, dając przez to wielką powierzchnię zetknięcia z parami alkoholu i amonjaku. Rurę zapelnialiśmy w całym przekroju poprzecznym na wskazanej długości, wstawiając na początku i w końcu korki ze zwitków azbestowych. Do ogrzewania rury służył „piecyk“ (łaznia powietrzna) z blachy żelaznej w postaci cylindra o średnicy ok. 10 cm, zaopatrzony z boków w otwory do wstawiania rury, a z góry w otwory do termometrów. Piecyk ten z zewnątrz był starannie izolowany za



Rys. 1.

wyjątkiem części dolnej. Dla możności porównania temperatur w różnych doświadczeniach, ustawialiśmy termometry zawsze na jednakową głębokość tak, ażeby zbiornik rtęciowy dotykał z góry do rury. Piecyk ogrzewano na palnikach do spalań organicznych; temperaturę udawało się regulować dobrze, w granicach  $\pm 5^\circ$ . Rura porcelanowa przez wstawione korki łączyła się: z jednej strony z wkraplaczem C, zawierającym spirytus, nasycony amonjakiem, z drugiej zaś z urządzeniem do zatrzymywania produktów reakcji. To ostatnie w większości przypadków składało się: a) z małej chłodnicy D, b) kolbki E, oziębianej lodem z solą, c) z 2 pochłaniaczy FF („Tyszczenko“), z których pierwszy z wodą, drugi

ze słabym kwasem solnym. i d) z gazometru. Załączony szkic daje pojęcie o całym tem urządzeniu.

W niektórych doświadczeniach do przepuszczania amonjaku służył odrostek *a* na przedłużaczu. Niekiedy parę spirytusową lub jej mieszaninę z  $NH_3$  wytwarzano oddzielnie przed rurą, wkraplając spirytus (ewentualnie nasycony  $NH_3$ ) do kolbki ogrzanej do  $150^\circ$ , a umieszczonej przed rurą.

Nasycanie spirytusu (95%) amonjakiem daje się łatwo uskutecznić przy oziębianiu lodem mniej więcej do granicy: jedna cząsteczka  $NH_3$  na 2 cząst.  $C_2H_5OH$ . Większe ilości  $NH_3$  lepiej przepuszczać oddzielnie. Do wszystkich doświadczeń (które miały na celu początkowo sprawy techniczne) używaliśmy spirytusu 94 - 95%.

Spirytus z amonjakiem, wkroplony do rury, przechodził przez nią w postaci pary, ogrzanej odpowiednio do wysokiej temperatury, stykając się na całej drodze z katalizatorem. Produkty reakcji przede wszystkim skraplały się w naczyniu *E*, nieskroplone w tem naczyniu resztki amin i amonjak zostawały pochłonięte w naczyniach *F*, *F* przez wodę i kwas, gazy zbierały się w gazometrze, gdzie były mierzone.

Dla otrzymania czystych amin i określenia ich ilości postępowano w następujący sposób. W pierwszych kilku doświadczeniach stwierdzono, że przy normalnym przebiegu reakcji cała ilość amin otrzymuje się w naczyniu *E*, a do pochłaniaczy przechodzą znikome ilości jednoetyloaminy i prawie nie dwuetyloaminy; wobec tego pozostawiano na uboczu roztwory z pochłaniaczy *F*, *F*, a roztwór z *E* ostrożnie, przy oziębianiu, zobojętniano kwasem solnym; dla uniknięcia strat b. lotnej jednoetyloaminy lepiej wlewać roztwór amin do kwasu, niż odwrotnie. Z roztworu soli odpędzano na łaźni wodnej spirytus, pozostałość odparowywano do sucha na łaźni wodnej i suszono w  $100^\circ$ — $110^\circ$ , następnie suchą substancję gotowano z niewielką ilością spirytusu (95%-go) dla oddzielenia rozpuszczalnych w spirytusie soli aminowych od nierozpuszczalnego (prawie) chlorku amonu, filtrowano i przemywano spirytusem. Przesącz odparowywano do sucha, rozpuszczano w niewielkiej ilości wody w kolbce destylacyjnej, wprowadzano dostateczną ilość *KOH* (lub *NaOH*) w kawałkach i destylowano, zbierając destylat do  $95^\circ C$  do dobrze oziębionego odbieralnika, w którym go ważono. Badanie otrzymanego w ten sposób produktu wykazało, że zawiera on tylko bezwodne etyloaminy.



Otrzymywano we wszystkich doświadczeniach zawsze mieszaninę wszystkich 3 etyloamin: jedno-, dwu-, i trójetyloaminy, jak zresztą we wszystkich sposobach otrzymywania etyloamin z  $NH_3$  i  $C_2H_5.OH$  lub jego pochodnych haloidowych. Wodorotlenek czteroetyloamonjowy nie otrzymuje się. Oprócz etyloamin tworzą się zmienne, zależne od warunków reakcji, a szczególnie od temperatury, ilości: eteru zwykłego i etylenu.

Systematyczne doświadczenia miały na celu wykazanie wpływu na przebieg reakcji następujących czynników: a) różnych katalizatorów, b) temperatury, c) stosunku ilości  $NH_3$  do  $C_2H_5OH$ , i d) szybkości przepuszczania mieszaniny przez rurę.

1. Wpływ temperatury. Przy użyciu  $Al_2O_3$  poniżej  $300^\circ$  pożądana reakcja nie zachodzi, w  $310^\circ$ — $320^\circ$  idzie powoli, przyczem otrzymuje się głównie niezmieniony spirytus i eter, w temp.  $330^\circ$ — $350^\circ$  — reakcja idzie najlepiej, dając największy wydatek amin na zużyty spirytus, w zbyt wysokich temperaturach, np.  $380^\circ$ — $400^\circ$ , tworzą się duże ilości etylenu, powodujące stratę spirytusu.

Większość doświadczeń przeprowadziliśmy wobec tego w  $330^\circ$ — $350^\circ$ , ściślej w  $340^\circ$ . Temperatury te, jak wiadomo z prac Sabatier'a i jak to sprawdziliśmy dla  $Al_2O_3$ , z którym pracowaliśmy, odpowiadają mniej więcej tym, w których dobrze idzie tworzenie się etylenu ze spirytusu, chociaż są jakby trochę od nich niższe. Ilość spirytusu, który „marnuje się“ w tych warunkach na wytworzenie etylenu wynosi 8—10%; w wyższych zaś temperaturach szybko wzrasta. Ilość otrzymywanego i mierzonego w gazometrze etylenu może służyć jako dobry wskaźnik należytego przebiegu reakcji: należy prowadzić proces tak, ażeby etylen się tworzył, ale tylko w niewielkich wskazanych ilościach.

2. Wpływ katalizatorów. Z wypróbowanych katalizatorów najlepszymi okazały się:  $Al_2O_3$  i prawie mu dorównywująca glina kaolinowa, czyli znów te same katalizatory, które najbardziej nadają się do otrzymywania etylenu ze spirytusu. Znaczna część doświadczeń była wobec tego wykonana z kaoliną (nie wypaloną!), jako z materiałem tanim w porównaniu do  $Al_2O_3$ , a więc mającym więcej danych do zastosowania technicznego.

2. Stosunek  $NH_3$  do  $C_2H_5OH$  wpływa znacznie i na ogólny wydatek amin i na ustosunkowanie w nich jedno-, dwu- i trójetyloaminy. Co do ogólnego wydatku, to stwierdzamy tu ogólne pra-

widło, znane dla przebiegu podobnych reakcyj: dla dalekiego posunięcia wydatku (zakończenia reakcji) względem jednego z 2 reagujących ciał trzeba drugie z nich użyć w znacznym nadmiarze, a więc chcąc dobrze zużyć  $C_2H_5OH$  trzeba używać duży nadmiar  $NH_3$  i odwrotnie. Ustosunkowanie poszczególnych amin podlega też znanej regule: im większy nadmiar spirytusu, tem więcej tworzy się stosunkowo amin wyższego rzędu i odwrotnie. Dla dwuetyloaminy, o którą nam głównie chodziło, otrzymywaliśmy najlepsze rezultaty (przy  $Al_2O_3$  lub kaolinie i  $340^\circ$ ) przy teoretycznym stosunku cząsteczek: 1 Mol  $NH_3$  : 2 Mol  $C_2H_5OH$ .

4. Szybkość przepuszczania mieszaniny przez rurę stosowaliśmy w większości wypadków, przy wskazanych wymiarach rury, w granicach: 15—20 g mieszaniny na godzinę, co odpowiada mniej więcej 1 minucie przebywania mieszaniny w rurze. Wskazana szybkość była wystarczającą dla doprowadzenia reakcji do końca, przekonaliśmy się o tem, przepuszczając otrzymane produkty powtórnie.

Dla wykazania, że w opisanym sposobie otrzymywania amin mamy do czynienia rzeczywiście z katalitycznym działaniem  $Al_2O_3$  i inn., a nie ze zwykłym przyspieszeniem reakcji między  $C_2H_5OH$  i  $NH_3$  na skutek działania wysokiej temperatury, przepuszczaliśmy mieszaninę spirytusu i  $NH_3$  w temper.  $340^\circ$ — $350^\circ$  przez pustą rurę porcelanową: otrzymaliśmy niezmienny spirytus i amonjak ze znikomemi śladami amin.

Rezultaty podajemy tylko dla warunków, uznanych przez nas za najlepsze w celu otrzymywania mieszaniny jedno- i dwuetyloaminy z przeważającą ilością dwuetyloaminy, zadanie, któreśmy sobie postawili do rozwiązania technicznego. Przebieg reakcji w tym przypadku był z ilościowej strony następujący: Ze 100 cz. bezwodnego spirytusu (użytego w postaci 95%) otrzymywaliśmy:

$C_2H_5.OH$ , z powrotem . . . . .	45%
Eteru, $(C_2H_5)_2O$ . . . . .	15% od teorji
Etyloamin . . . . .	30%    "
Etylenu . . . . .	10%    "

Jeżeli przeliczymy wydatki na faktycznie zużyty spirytus, za wyliczeniem 45% otrzymanego z powrotem, który powtórnie może pójść, po łatwej do uskutecznienia regeneracji, do roboty, to otrzymamy:



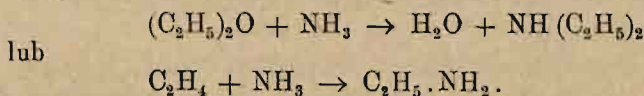
Etyloamin . . . . .	55% od teorii
Eteru . . . . .	26% „
Etylenu . . . . .	19% „

Ponieważ eter sam przez się jest cennym produktem handlowym, a zresztą (o czym jeszcze niżej) może być też przerobiony na aminy, więc jako „odpadek“ fabrykacji mamy jedynie etylen w ilości 20% wydatku teoretycznego.

Zresztą przy zastosowaniu tego sposobu w technice możemy zużyć do celów pożytecznych i etylen. Nie mówiąc już o użyciu go jako gazu o wysokim cieple spalania, np. do robót spawalnych zamiast acetylenu, może on znaleźć rozmaite chemiczne zastosowania, dla których dziś szerokie otwierają się perspektywy.

W 100 cz. mieszaniny etyloamin mieliśmy: Jednoetyloaminy — ok. 15%, dwuetyloaminy — ok. 70% i trój- ok. 15%. Cyfry te są rezultatem bardzo starannie z dobrym deflegmatorem przeprowadzonej destylacji cząstkowej większej ilości (500 g) mieszaniny etyloamin.

Etyloaminy z eteru i  $NH_3$ . Otrzymywanie w liczbie produktów reakcji, oprócz amin i niezmienionego spirytusu, także znacznych ilości eteru i etylenu, pozwalało zrobić przypuszczenie, że aminy (częściowo przynajmniej) tworzą się nie bezpośrednio ze spirytusu lecz z eteru lub etylenu, np. według wzorów:



Doświadczenie z przepuszczaniem eteru i amonjaku wykazało, że obok etylenu tworzą się tu dosyć znaczne, choć mniejsze niż przy spirytusie, ilości amin. Wbrew przewidywaniom, opartym na dopiero co przytoczonym dla przykładu wzorze, otrzymuje się nie tylko dwuetyloamina, lecz mieszanina wszystkich trzech amin.

Przypuszczenie, że aminy tworzą się z uprzednio wytworzonego ze spirytusu etylenu, nie znalazło potwierdzenia w doświadczeniu, gdyż przy przepuszczaniu mieszaniny  $C_2H_4$  i  $NH_3$  nad  $Al_2O_3$  w 350° nie otrzymaliśmy amin zupełnie. Wobec tego, że wykonano wszystkiego kilka doświadczeń, nie pozwala to oczywiście jeszcze wnioskować, że  $C_2H_4$  i  $NH_3$  w żadnym razie nie mogą się łączyć z wytworzeniem amin i nie tracimy nadziei, że uda się nam w zmienionych warunkach, ewentualnie przy użyciu innych

katalizatorów, zmusić  $C_2H_4$  i  $NH_3$  do łączenia się ze sobą na aminy.

Metylo- i amylo-aminy Opisujący sposób otrzymywania amin tłuszczowych zastosowaliśmy w dalszym ciągu do alkoholu metylowego i amylowego. Alkohol metylowy, czysty (100%) dawał z amonjakiem, szczególnie dobrze przy zastosowaniu temperatur cokolwiek niższych, niż przy spirytusie etylowym, np. 300°—320°, obok niewielkich ilości eteru dwumetylowego, mieszaninę jedno-, dwu- i trój-metyloamin, z dobrym wydatkiem, wynoszącym 30—35% od teorii w stosunku do pierwotnie użytego spirytusu.

Alkohol amylowy, otrzymany przez staranną rektyfikację z fuzłów gorzelnii melasowej, o p. wrz. 129°—130°, dawał w tych samych warunkach, nad  $Al_2O_3$  w temper. 350°—360°, obok znacznej ilości amylenów, dobry wydatek (do 40%) mieszaniny 3 amyloamin, które łatwo można rozdzielić ze względu na znaczną różnicę w p. wrz.

## II. Alkilowanie amin aromatycznych.

Zachęteni dobrymi rezultatami, otrzymywanymi dla amin tłuszczowych, postanowiliśmy wypróbować ten sam sposób w celu alkilowania amin aromatycznych.

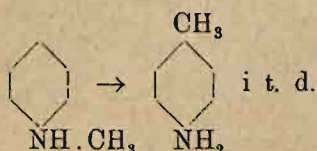
Chodziło nam o otrzymanie dwumetyloaniliny, znajdującej obszerne zastosowanie techniczne w dziedzinie barwników i materji wybuchowych (tetryl!). Ogólny plan robót był ten sam, co i wyżej, t. j. badaliśmy wpływ temperatury, różnych katalizatorów, ilościowego stosunku alkoholu do aminy, szybkości reakcji. Już pierwsze doświadczenia z metylowaniem aniliny nad  $Al_2O_3$  pokazały, że reakcja idzie dosyć dobrze. Zamiast wkraplanej do rury jednolitej mieszaniny  $C_6H_5 \cdot NH_2$  i  $CH_3 \cdot OH$  otrzymywaliśmy w odbieralniku dwie warstwy, nie mieszające się z sobą: dolną wodną z domieszką alkoholu i dwumetyloeteru, górną oleistą, złożoną z mieszaniny metylowanych anilin (jedno- i dwu-).

1. Wpływ temperatury. Dla wejścia w reakcję całkowitej ilości aniliny okazała się potrzeba stosowania temperatur wyższych od 300°, np. 330°—350°, przy użyciu podwójnej w stosunku do teorii ilości spirytusu metylowego (4 Mol. zamiast 2 na 1 Mol.  $C_6H_5 \cdot NH_2$ ). W tym przypadku w produktach reakcji niema prawie zupełnie aniliny. Jednakże dokładne zbadanie produktów reakcji wykazało, że o ile chodzi o otrzymanie jako produktu reakcji czy-



stej dwumetyloaniliny (z domieszką jedno-) należy unikać temperatur wyższych od  $300^{\circ}$ , ponieważ w temperaturach wyższych, np.  $330^{\circ}$ — $350^{\circ}$ , otrzymują się znaczne, wzrastające z temperaturą, ilości produktów ubocznych, o p. wrz. znacznie wyższym od jedno- i dwumetyloaniliny, np.  $200^{\circ}$ — $220^{\circ}$  i wyżej. Te produkty uboczne okazały się, po dokładniejszym zbadaniu, mieszaniną p-toluidyny z m-ksylidyną i mezydyną.

Wytłomaczenie obecności tych produktów ubocznych nie przedstawia żadnych trudności. Mogą się one tworzyć tylko z jedno- i dwumetyloaniliny na skutek przeskoków wewnętrznych grup metylowych od reszty aminowej do rdzenia aromatycznego, według wzoru:



Reakcja ta oddawna jest znana dla przypadku ogrzewania do temperatur powyżej  $300^{\circ}$  soli chlorowodorowych jedno- i dwumetyloaniliny, samych lub w obecności spirytusu metylowego, i jest przyczyną tworzenia się tych homologów aniliny przy otrzymywaniu dwumetyloaniliny według pierwotnego, dziś zarzuconego, sposobu z aniliny i  $\text{CH}_3\text{OH}$  z dodatkiem soli anilinowej przy zastosowaniu zbyt wysokich temperatur,  $300^{\circ}$  i wyżej. Przeskoki te należy przypisać katalitycznemu wpływowi  $\text{HCl}$ , czyli jonów kwasowych  $\text{H}^+$ , a w naszym przypadku katalitycznemu wpływowi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Dla otrzymywania dwumetyloaniliny, możliwie wolnej od wyższych homologów, należy stosować temperatury, nie wyższe od  $300^{\circ}$ . W temp.  $280^{\circ}$  toluidyna i t. d. nie tworzy się już prawie wcale, ale zato reakcja alkilowania aniliny nie dochodzi do końca: obok dwumetyloaniliny tworzą się wtedy znaczne ilości jednometyloaniliny i część aniliny pozostaje niezmieniona.

2. Stosunek  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  wywiera tu na ogół ten sam wpływ, jaki wykazaliśmy dla stosunku alkoholu i amoniaku przy aminach tłuszczowych. Chcąc otrzymać dobry wydatek w stosunku do aniliny należy używać nadmiaru  $\text{CH}_3\text{OH}$ , np. jak wskazaliśmy 4 Mol. zamiast 2. Jeszcze większy nadmiar spirytusu potrzebny jest w razie stosowania niższych temperatur, np. poniżej  $300^{\circ}$ .

3. Wpływ katalizatorów. Badaliśmy tu dokładniej więk-

szą liczbę katalizatorów niż przy aminach tłuszczowych. Chodziło nam o przekonanie się, czy nie uda się znaleźć takich katalizatorów, które, pozwalając pracować w dostatecznie niskiej temperaturze, a przez to unikać tworzenia się wyższych homologów, doprowadząby jednocześnie do końca reakcję otrzymywania dwumetyloaniliny, możliwie wolnej od jedno-. Kaolin okazał się działającym tak samo prawie dobrze, jak  $Al_2O_3$ , ale też podobnie wpływającym na tworzenie się wyższych homologów.  $SiO_2$ , otrzymany przez strącenie ze szkła rozpuszczalnego, daje w  $300^\circ$  i  $320^\circ$  produkty prawie wolne od „przeskoków“, ale zato słabiej metyluje anilinę: otrzymywano więcej jednometyloaniliny, a w  $300^\circ$  znaczną część aniliny niezmienionej.  $Al_2(SO_4)_3$  i  $Bo_2O_3$  działają słabo, a że użycie ich związane jest z rozmaitemi niepożądanymi zjawiskami wtórnymi, zaniechaliśmy więc dalszych z nimi doświadczeń.

Spróbowaliśmy prócz tego zastosować metodę „mieszaną“, w której do aniliny dodawano pewną część soli anilinowej; stosunek aniliny w postaci soli do wolnej aniliny wynosił 1 : 5 do 1 : 10. Mielśmy nadzieję, że przez to uda się spotęgować katalityczne działanie  $Al_2O_3$ , co pozwoli obniżyć temperaturę, np. do  $250^\circ$ , a przez to zmniejszyć „przeskokową“ działalność katalizatorów:  $Al_2O_3$  i  $HCl$ . Doświadczenia te, których nie uważamy za wyczerpane, wskazały, że na tej drodze można się spodziewać pomyślnego rozwiązania sprawy, t. j. otrzymywania prawie całej ilości aniliny w postaci dwumetyloaniliny, z niewielką domieszką jedno-, i prawie wolnej od wyższych homologów.

Chociaż nie uważamy sprawy metylowania aniliny wskazanym sposobem za rozwiązaną ostatecznie, jednakże rezultaty, które osiągnęliśmy, już dziś pozwalają metylować anilinę, otrzymując 90—95% dwumetyloaniliny z pewną domieszką jednometyloaniliny, którą można usunąć przez powtórne przepuszczanie z  $CH_3OH$ ; od niewielkich ilości wyższych homologów można dwumetyloanilinę uwolnić przez staranną destylację.

W podobny sposób otrzymywaliśmy etyloanilinę z aniliny i  $C_2H_5OH$ .

### III. Otrzymywanie alkilowanych w rdzeniu pochodnych aniliny.

Z rezultatów pracy naszej nad metylowaniem aniliny wyłonił się nowy sposób otrzymywania homologów aniliny (p-tolnidyny,



ksylidyny, mezydyny), polegający na przepuszczaniu jedno- lub dwu-metyloaniliny, samych lub z dodatkiem odpowiedniej ilości  $CH_3OH$ , albo też bezpośrednio aniliny z  $CH_3OH$ , nad  $Al_2O_3$  (kaolinem i t. p.) w temperaturach powyżej  $300^\circ$ , np.  $350^\circ$ . Według prawidłowości znalezionych już dawno przez Hofmana i innych, grupy alkilowe stają przytem kolejno w pozycjach para-, a następnie orto- względem amino-grupy.

Za pomocą specjalnych doświadczeń przekonaliśmy się, że wszystkie opisane zjawiska, zachodzące przy metylowaniu aniliny wskazanym sposobem, noszą charakter katalityczny, będąc rezultatem działania  $Al_2O_3$  na  $C_6H_5NH_2$  i  $CH_3OH$ . Przy przepuszczaniu odpowiednich mieszanin w  $300^\circ$ – $330^\circ$  przez pustą rurę porcelanową otrzymywaliśmy produkty pierwotne w niezmienionej postaci. Inne doświadczenia wykazały, że przy przepuszczaniu dwumetyloaniliny samej lub z  $CH_3OH$  w  $350^\circ$  przez pustą rurę otrzymywaliśmy niezmienione wyjściowe produkty, podczas kiedy przepuszczenie nad  $Al_2O_3$  daje znaczne ilości homologów.

Już po przygotowaniu do druku niniejszej pracy mieliśmy możność zapoznać się z książką p. Sabatier'a „La catalyse“<sup>1)</sup>. Dowiadujemy się z niej, że reakcje tworzenia się amin tłuszczowych z alkoholi i  $NH_3$  pod wpływem katalizatorów ( $Al_2O_3$ , tlenku toru i inn.) nie uszły uwagi Sabatier'a i jego współpracowników. Odpowiednia część pracy naszej staje się więc dopełnieniem i rozwinięciem metody p. Sabatier'a, która w chaosie pracy czasu wojny została przez nas przeoczona.

Przez ogłoszenie drukiem niniejszej pracy chcemy sobie zastrzec prawo do dalszych badań w dziedzinie reakcji, zachodzących między alkoholami i amonjakiem lub aminami pod wpływem katalizatorów.

Warszawa, w styczniu 1920 r.

<sup>1)</sup> P. Sabatier. „La catalyse en chimie organique“. Paris 1913, str. 187–189.

## Résumé.

En faisant agir des vapeurs d'alcool (méthylique, éthylique, amylique) sur l'ammoniac en présence d'un catalyseur deshydratant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le kaolin etc.) à la temp. d'environ  $300^\circ\text{C}$  on obtient un rendement satisfaisant d'amines : primaires, secondaires et tertiaires. Les produits secondaires consistent en : hydrocarbure non saturé correspondant (p. ex. éthylène) et éther-oxyde (p. ex. éther éthylique), si les quantités d'alcool éthylique et d'ammoniac correspondent au rapport 2 mol : 1 mol ; si la température est d'environ  $300$  à  $330^\circ\text{C}$ , on obtient surtout la diéthylamine. Le rendement global d'amines après en avoir soustrait l'alcool récupéré est égale à 53% de la valeur théorique, outre 25% d'éther et 20% d'éthylène. Dans les mêmes conditions l'éther éthylique et l'ammoniac fournissent aussi des éthylamines.

La même méthode appliquée à l'alcoylation des amines aromatiques donne aussi de bons résultats. Le rapport  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 \text{ mol} : 4 \text{ mol}$  et la temp. d'environ  $350^\circ\text{C}$  donne, à côté du produit principal, des homologues supérieurs tels que : la toluidine, la xyloidine etc. La teneur en homologues supérieurs est presque nulle on maintient la température au dessous de  $330^\circ\text{C}$  en ajoutant en même temps 10–20% de sel d'aniline.