

Studien über die Folgeprodukte der Paraffinoxydation. II

## **Inhaltsstoffe technischer Fettamingemische aus PO-Fettsäuren**

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, S. GIPP und P. BORNEMANN

Mit 15 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Zur Gewinnung reiner primärer, geradkettiger Alkylamine wurden technische Fettamingemische des VEB DHW Rodleben chromatographisch getrennt. Die an Alkylaminen reichen Fraktionen wurden fraktioniert und die Kennzahlen der reinen primären, geradkettigen Alkylamine bestimmt, sowie IR-Spektren angefertigt.

Durch Adsorptionschromatographie konnte der Gehalt der Rohprodukte an Verunreinigungen wie Paraffin, Nitrilen und sek. Aminen bestimmt werden.

---

Langkettige primäre n-Alkylamine haben für die Flotation, insbesondere von Kalirohsalzen, große Bedeutung. Sie werden aus natürlichen Fettsäuren hergestellt und enthalten im Gegensatz zu Aminen aus Fettsäuren der Paraffinoxydation nur Individuen mit einer geraden Anzahl von C-Atomen. Über die Zusammensetzung technischer Amingemische aus PO-Fettsäuren ist bisher wenig bekannt geworden<sup>1)</sup>.

### **1. Säulenchromatographische Trennung technischer Fettamingemische**

Es wurden die Fraktionen C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> und C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> untersucht, die im folgenden als Primär-Aminschnitt I bzw. II bezeichnet werden.

Zur Abtrennung der nichtaminischen Bestandteile mußte eine möglichst schonende Methode angewandt werden, da die primären langkettigen n-Amine bei höheren Temperaturen instabil sind, leicht Ammoniak abspalten und in sek. Amine bzw. Olefine übergehen. Am geeignetsten erschien die Trennung durch Adsorptionschromatographie. Es wurden Adsorptionssäulen von 2 m Länge und 30 mm Durchmesser verwendet, welche mit Silicagel der Korngröße 0,1-1,0 mm gefüllt waren. Silicagel mit einem Wassergehalt von 11,9% wurde mit Petroläther in die Säule eingeschlämmt.

<sup>1)</sup> H. FÜRST, K. SCHWETLICH, Chem. Techn. 7, 417 (1956).

Wurde Silicagel mit einem geringeren Wassergehalt als Adsorptionsmittel verwendet, so blieb die Elution der Amine unvollständig.

Von den beiden Primär-Aminschnitten I und II wurden jeweils 20 g auf eine Säule gegeben und mit Petroläther, Benzol und Methanol mit einer Laufgeschwindigkeit der Front von 0,33 mm/s eluiert. Die Abnahme erfolgte in Fraktionen zu 60 ml. Den Verlauf der Elution zeigen Abb. 1 und 2. Die Zusammensetzung ist aus Tab. 1 ersichtlich.

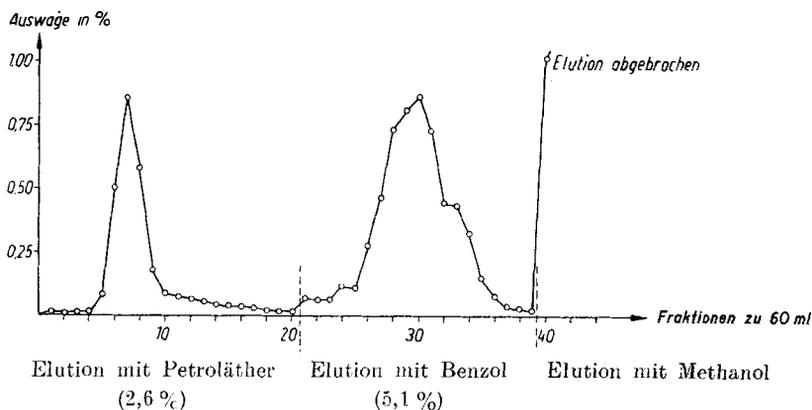


Abb. 1. Säulenchromatographische Trennung des Primär-Amin-Schnitt I (Verlauf der Elution mit Petroläther und Benzol)

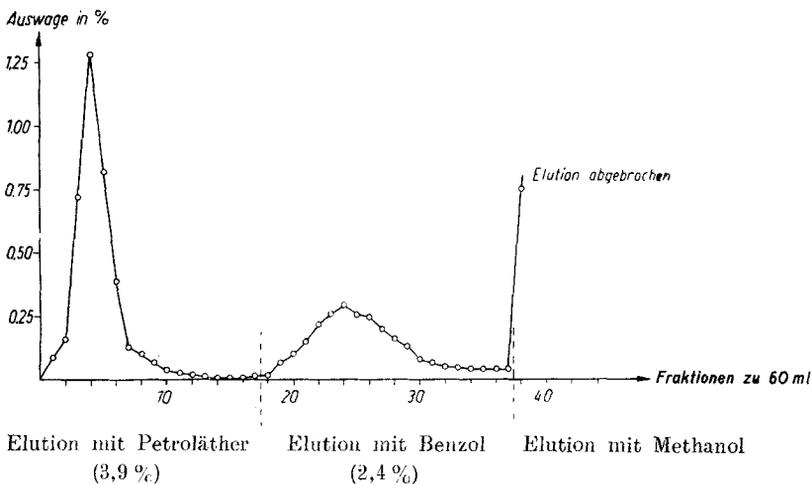


Abb. 2. Säulenchromatographische Trennung des Primär-Amin-Schnitt II (Verlauf der Elution mit Petroläther und Benzol)

Das Primär-Amingemisch I enthält somit 7,7 und der Schnitt II 6,3 % nichtaminische Bestandteile als Petroläther- und Benzoleluat.

Tabelle 1

	I C <sub>10-12</sub>			II C <sub>16-18</sub>		
	Primär- aminge- misch	Petrol- äther- eluat	Benzol- eluat	Primär- aminge- misch	Petrol- äther- eluat	Benzol- eluat
Prozentsatz	100	2,6	5,1	100	3,9	2,4
E <sub>p</sub> Prot	9,5° C	unt. 0°	unt. 0°	32,0° C	20,9° C	unt. 0°
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4169	1,4227	1,4209	1,4328	1,4262	1,4493
% C	76,17	85,03	78,08	78,43	85,10	82,04
% H						
% N	elementar- analytisch					
	14,39	13,95	12,04	14,42	14,37	12,22
	7,44	0,44	0,49	5,29	0,41	0,46
Σ CHN	98,00	99,42	90,61	98,14	99,88	94,72
% N titriert	7,73	0,41	0,00	5,32	0,00	0,00

Der Anteil von 92,3 bzw. 93,7% verteilt sich auf die verschiedenen Kettenlängen der primären Amine, auf die sek. Amine und stark polare Verunreinigungen. Der bei der Elementaranalyse gefundene Stickstoffwert erscheint gegenüber dem bei der Titration der NH<sub>2</sub>-Gruppe mit HCl ermittelten als zu niedrig. Man darf allerdings nicht außer acht lassen, daß sich bei dieser Methode die Adsorption des CO<sub>2</sub> aus der Luft durch das Amin und die damit verbundene Ungenauigkeit der Einwaage sehr störend bemerkbar macht. Die Gesamtsumme von nur 90,6 bzw. 94,7% für C, H und N bei den Benzoleluaten läßt auf das Vorhandensein von Sauerstoff schließen. Die in den Benzoleluaten vorhandenen 0,5% Stickstoff sind Nitrilen zuzuordnen, da dieser sich nicht mit HCl titrieren läßt.

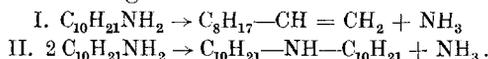
Dies wird durch IR-Spektren bestätigt.

In den Petroläthereluat-Spektren sind nur Paraffin- und Olefinbanden zu erkennen. Die Benzoleluat-Spektren zeigen außer den Paraffingerüstschiwingungen die Absorptionsbande der Nitrile bei 2250 cm<sup>-1</sup> und eine starke Bande einer Ketoverbindung bei 1680 cm<sup>-1</sup>.

Zur Gewinnung einer genügend großen Menge an Methanoleluat für die Feinfraktionierung der darin enthaltenen Amine wurden die Primär-amingemische in einer Säule von 5 m Höhe und 15 cm Durchmesser getrennt. Adsorptions- und Elutionsmittel waren die gleichen, wie oben beschrieben, die Laufzeit betrug 24 Stunden. Trotz der starken Belastung von 5 kg waren die Trennungen in die einzelnen Eluate befriedigend.

## 2. Thermische Beständigkeit langkettiger Fettamingemische

Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurden die Primär-amingemische destillativ in Fraktionen mit gleicher Kettenlänge getrennt. Vorher wurde die Zersetzung unter den Bedingungen einer Destillation untersucht. Bei der thermischen Spaltung der Amine werden zwei Reaktionen bevorzugt:



Bei beiden Reaktionen, bei der Entstehung von Olefinen wie bei der von sek. Aminen, wird  $\text{NH}_3$  frei. Dieser Ammoniak wurde in  $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen und mit  $n/10 \text{ NaOH}$  zurücktitriert.

Die Versuche zeigten, daß bei Temperaturen von  $300^\circ \text{C}$  die Zersetzung während 5 Stunden über 1% beträgt, bei  $400^\circ \text{C}$  bereits  $\sim 5\%$ .

Unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen ist bei der Destillation mit  $\sim 5\%$  Zersetzung zu rechnen, die vorzugsweise den am höchsten siedenden Anteilen zuzuordnen sind.

## 3. Destillative Trennung von primären n-Alkylaminen

### 3.1 Physikalische Grundlagen

Der Trennfaktor (relative Flüchtigkeit)  $\alpha$  ergibt sich aus dem Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten zu

$$\frac{P_1}{P_2} = \alpha \quad P_1 > P_2.$$

Um den Trennfaktor zweier Komponenten zu bestimmen, braucht man nur an Hand der Dampfdruckkurven der beiden reinen Komponenten für Temperaturen, die zwischen den Siedetemperaturen der Komponenten liegen, die entsprechenden Drücke abzulesen und das Verhältnis  $P_1:P_2$  zu bilden. Die Trennfaktoren einiger benachbarter n-Alkylamine nach den Dampfdruckkurven von A. W. RALSTON<sup>2)</sup> sind in Tab. 2 angegeben.

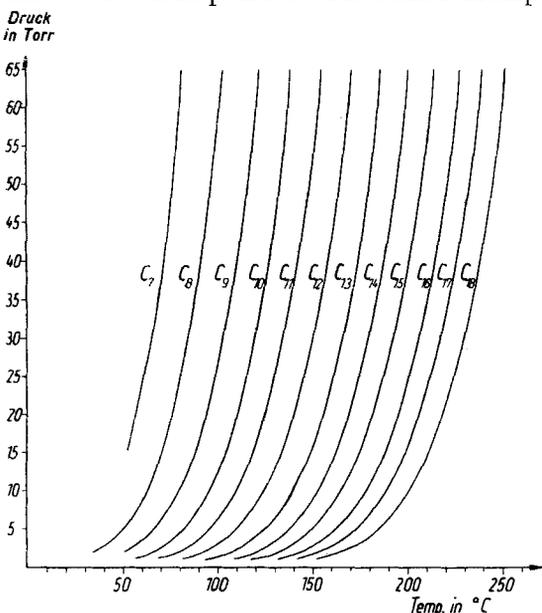


Abb. 3. Dampfdruckkurven primärer n-Alkylamine von  $\text{C}_7$ — $\text{C}_{18}$  zwischen 1 und 64 Torr

<sup>2)</sup> A. W. RALSTON, Ind. Engng. Chem. **32**, 1093.

Die  $\alpha$ -Werte liegen günstig, so daß unter gleichen Bedingungen wie in der ersten Veröffentlichung dieser Reihe beschrieben, gearbeitet werden konnte<sup>3)</sup>.

### 3.2 Durchführung der Feindestillationen

Die säulenchromatographisch gereinigten Primär-Amine wurden bei 8 bzw. 3—4 Torr in Fraktionen von 20 ml zerlegt (Abb. 4 und 5). Abb. 6 zeigt den Verlauf der Destillation von ungereinigtem Primär-Amin-Schnitt II. Die nicht-aminischen Bestandteile reichern sich in den Übergangsfractionen an. Im Verlauf der Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen treten ausgeprägte Maxima auf.

Tabelle 2

Kettenlänge der Amine	$\alpha$ bei 8 Torr
C <sub>7/8</sub>	2,60
C <sub>9/10</sub>	2,33
C <sub>11/12</sub>	2,20
C <sub>14/15</sub>	1,93
C <sub>17/18</sub>	1,75 (bei 4 Torr)

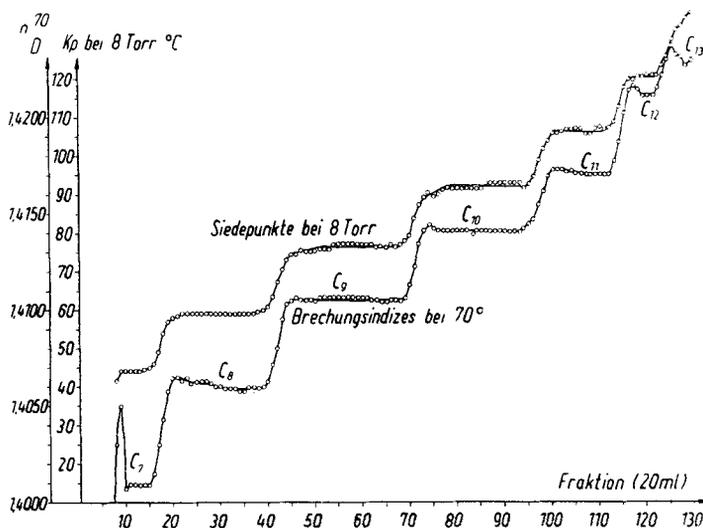


Abb. 4. Destillationsverlauf des Methanoleluats des Primär-Amin-Schnitt I

Das Rücklaufverhältnis betrug 1:10 bis 1:15, woraus sich eine Verdampfungsleistung von 400 bis 600 ml/h berechnet. Die günstigste Belastung ergab sich bei einer Druckdifferenz von 10—20 Torr zwischen Kopf und Sumpf der Kolonne.

<sup>3)</sup> E. LEIBNITZ u. Mitarb., J. prakt. Chem. 4, 299 (1958).

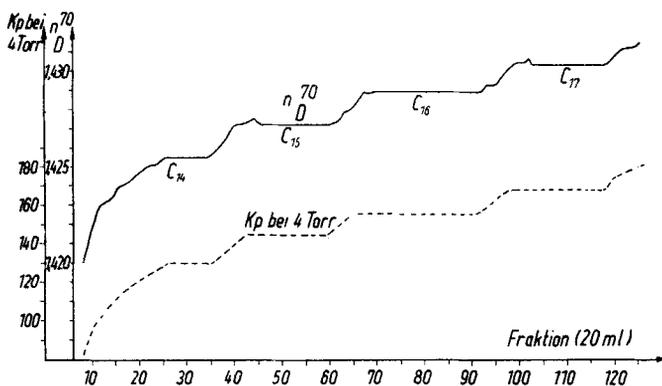


Abb. 5. Destillationsverlauf des Methanoleluats des Primär-Amin-Schnitt II

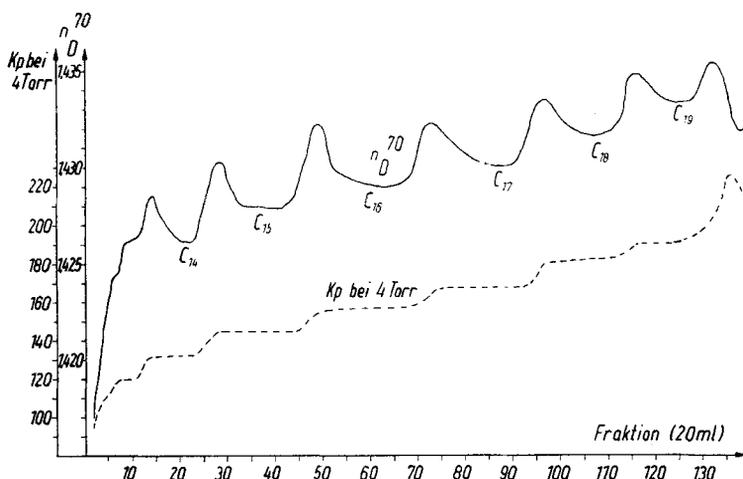


Abb. 6. Feindestillation des Primär-Amin-Schnitt II (ohne vorherige säulenchromatographische Reinigung)

## 4. Bestimmung der Kennzahlen

### 4.1 Refraktionsmessungen

Die Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen wurden mit einem ABBE-Refraktometer bei  $70^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Die Bestimmungen wurden sofort nach Abnahme einer jeden Fraktion vorgenommen, um den Fehler, der durch Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Luft entsteht, möglichst klein zu halten. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte der Fraktionen gleicher Kettenlänge. Die Abweichungen betragen bis zu  $\pm 0,005$ .

### 4.2 Schmelz- und Siedepunkte

Die gemessenen Siedepunkte stimmen mit den Angaben von A. W. RALSTON<sup>2)</sup> überein (Tab. 3). Beim Schnitt I sollten an Stelle der beim

Tabelle 3

	Fp. in °C		Kp. in °C		$n_D^{20}$
	angeg. <sup>4)</sup>	gef.	angeg. <sup>2)</sup>	gef.	
Heptylamin	—	—	44,5	44—45	1,4010
Octylamin	—	—	58,9	59	1,4060
Nonylamin	—	—	75,6	76—77	1,4105
Decylamin	—	—	91,2	92—93	1,4141
Undecylamin	—	—	105,1	106—107	1,4171
Dodecylamin	—	—	120,5	120—121	1,4210
Tridecylamin	—	—	120,8	119—120	1,4232
Tetradecylamin	37	37,0	133,6	132—133	1,4255
Pentadecylamin	36,5	40,5	145,0	144—145	1,4272
Hexadecylamin	46	46,5	157,6	156	1,4289
Heptadecylamin	49	49,5	168,6	168	1,4304
Octadecylamin	53	52,0	180,0	178—179	1,4313
Nonadecylamin	—	53,5	—	191—192	1,4334

Schnitt II gemessenen Schmelzpunkte die Erstarrungspunkte am rotierenden Thermometer gemessen werden. Durch die Bildung einer Carbaminatschicht am Amin läßt sich diese Bestimmungsmethode jedoch nicht anwenden.

### 4.3 Bestimmung des Primär-Amin-Stickstoff-Gehaltes

Der dem Primäramin entsprechende Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen wurde nach VAN SLYKE durch Lösen der Amine in Eisessig und Umsetzen mit  $\text{NaNO}_2$  bestimmt. Ein Zusatz von 2% Octanol verhinderte das lästige Schäumen während der Reaktion. Außerdem wurde die  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit  $n/10$  HCl bestimmt. Es wurden 300—500 mg Amin eingewogen, in 50 ml absolutem Alkohol gelöst und gegen Bromkresolpurpur bis zur bleibenden Goldgelbfärbung titriert.

## 5. Ammoniumcarbaminat

Da die aliphatischen Amine aus der Luft Kohlendioxyd aufnehmen, wurden die reinen Amine zur analytischen Bestimmung und zur weiteren Reinigung in Ammoniumcarbaminat überführt.

### 5.1 Darstellung

Die primären Amine der Kettenlänge  $\text{C}_{13}$ — $\text{C}_{19}$  wurden aus einer Lösung von 78,3% Methanol, 8,7% Propanol und 13% Wasser mit Kohlendioxyd gefällt<sup>5)</sup>. Die Ammoniumcarbaminat der Kettenlänge

<sup>4)</sup> F. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie, Bd. IV.

<sup>5)</sup> DR. VON DER HORST, DDR-Patentschrift 10 290.

C<sub>7</sub>—C<sub>12</sub> sind in Alkohol und Alkohol—Wasser-Gemischen leicht löslich und wurden deshalb aus Petroläther (Siedebereich 30—50° C) gefällt.

### 5.2 Die Bestimmung des Carbaminat-Stickstoffgehaltes

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden die Ammoniumcarbaminat in Alkohol gelöst und mit n/10 HCl gegen Bromkresolpurpur titriert. Der mittlere Fehler dieser Methode beträgt  $\pm 0,07$  Gew.-% N.

In Tab. 4 sind die mittels Titration gefundenen Stickstoffgehalte denen der vier möglichen Verbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 4

Art des Amin	% N gef.	Stickstoffgehalt berechnet für			
		Amin · CO <sub>2</sub> <sup>6)</sup>	Carbaminat	Saures Karbonat	Neutr. Karbonat
Nonylamin	8,43	7,5	8,48	6,8	8,0
Hexadecylamin	5,32	4,92	5,33	4,62	5,14

Diese stimmen mit denen der Ammoniumcarbaminat innerhalb der angegebenen Fehlergrenze überein.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Carbaminat ist von dem Lösungsmittel unabhängig, wie Fällungen von Hexadecylamin aus verschiedenen Lösungsmitteln und anschließende Titration zeigen (Tab. 5).

Tabelle 5

Lösungsmittel	% N gef.	% N theor.
Petroläther (wasserfrei)	5,33	5,33
Äthanol (wasserfrei)	5,34	5,33
90% Methanol 10% Wasser	5,32	5,33
78,3% Methanol 8,7% Propanol 13% Wasser	5,34	5,33

Ferner wurde die Zusammensetzung der Ammoniumcarbaminat aus Aminen definierter Kettenlänge mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt.

### 5.3 Die Schmelzpunkte

Die dargestellten Ammoniumcarbaminat schmelzen unter Zersetzung, d. h. unter Abgabe von Kohlendioxyd. 5° C unterhalb des Schmelzpunktes tritt Sinterung ein.

<sup>6)</sup> Amin · CO<sub>2</sub> = Additionsverbindung zwischen Amin und CO<sub>2</sub>.

Tabelle 6

Art des Carbaminats	% N gef.	% N theoret.	Schmelzpunkt in °C
$(C_7H_{17}N)_2 \cdot CO_2$	10,24	10,22	82
$(C_8H_{19}N)_2 \cdot CO_2$	9,29	9,27	85
$(C_9H_{21}N)_2 \cdot CO_2$	8,49	8,48	88
$(C_{10}H_{23}N)_2 \cdot CO_2$	7,89	7,82	90
$(C_{11}H_{25}N)_2 \cdot CO_2$	7,29	7,26	91
$(C_{12}H_{27}N)_2 \cdot CO_2$	6,90	6,77	92
$(C_{13}H_{29}N)_2 \cdot CO_2$	6,50	6,34	93
$(C_{14}H_{31}N)_2 \cdot CO_2$	5,97	5,97	94
$(C_{15}H_{33}N)_2 \cdot CO_2$	5,65	5,62	95
$(C_{16}H_{35}N)_2 \cdot CO_2$	5,32	5,33	96
$(C_{17}H_{37}N)_2 \cdot CO_2$	5,09	5,06	97
$(C_{18}H_{39}N)_2 \cdot CO_2$	4,80	4,82	98
$(C_{19}H_{41}N)_2 \cdot CO_2$	4,57	4,59	98—99

Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Carbamate nicht beständig, sondern zerfallen in Amin und Kohlendioxyd.

## 6. Bestimmung sekundärer Amine

Der Prozentgehalt an sekundären Aminen in den Rodlebener Primär-Amingemischen wurde aus der Differenz der Stickstoffwerte ermittelt, die durch Titration mit Salzsäure und nach der Methode von VAN SLYKE erhalten wurden.

Die Direkttitration der Primär-Aminschnitte mit  $n/10$  HCl liefert den Gesamtaminstickstoff, während bei der Bestimmung nach VAN SLYKE nur die primären Amine erfaßt werden.

Im Primär-Amingemisch I wurden 6% sekundäre Amine nachgewiesen.

Im Primär-Amingemisch II liegt der Gehalt an Sekundär-Stickstoff innerhalb der Fehlergrenze des gefundenen Primär- und Gesamtstickstoffgehaltes, so daß in diesem Gemisch maximal 2% sekundäre Amine enthalten sein können.

## 7. Papierchromatographie der aliphatischen n-Alkylamine

### 7.1 Methodik

Die Amine wurden nach der Ringfiltermethode chromatographiert, wozu folgende Chromatographierpapiere verwendet wurden.

- Schleicher und Schüll-Papier: 2040a, 2040b, 2043b
- Niederschlag-Papier des VEB  
Niederschlag/Erzgeb. WF 1 125 2227.

Die Amine bzw. ihre Hydrochloride wurden in 2proz. butanolischer Lösung, jeweils 50  $\gamma$ , aufgetragen. Als Laufmittel wurden verschiedene Lösungsmittelgemische untersucht, mit dem Ziel  $R_f$ -Werte zu erhalten, die eine Trennung von benachbarten Kettenlängen ermöglichen. Die Laufzeit der Chromatogramme von 25 cm Durchmesser betrug 4 bis 5 Stunden bei  $23 \pm 2^\circ \text{C}$  Raumtemperatur. Die feuchten Papiere wurden 20 Minuten an der Luft getrocknet, dann mit einer 0,2proz. Ninhydrinlösung besprüht und 5 Minuten bei 80 bis  $100^\circ \text{C}$  im Trockenschrank erhitzt.

### 7.2 Auswertung

Für primäre Amine wurden auf Schleicher und Schüll-Papier 2043b mit Patridge-Gemisch (n-Butanol:Wasser:Eisessig = 4:5:1) folgende in Tab. 7 angeführten  $R_f$ -Werte bestimmt. Bei einer homologen Reihe, wo alle Substanzen mit dem gleichen Lösungsmittel chromatographiert werden, kann man auf den Verteilungskoeffizienten beziehen und einen  $R_M$ -Wert einführen.

$$R_M = \left( \log \frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

Wenn man die gemessenen  $R_M$ -Werte gegen die Zahl der C-Atome der Moleküle einer homologen Reihe aufträgt, erhält man eine Gerade (Abb. 7).

J. M. BREMNER und R. H. KENTEN<sup>7)</sup> geben für Heptylaminhydrochlorid auf WHATMANN 4 mit Patridge-Gemisch einen  $R_f$ -Wert von 0,84 an. Die  $R_f$ -Werte der n-Alkylamine der Kettenlängen  $C_7$  bis  $C_{18}$  liegen in einem sehr engen Bereich, so daß eine Trennung von Gemischen nicht durchführbar ist; denn zur einwandfreien Unterscheidung zweier Kettenlängen müssen die  $R_f$ -Werte mindestens 0,05—0,1

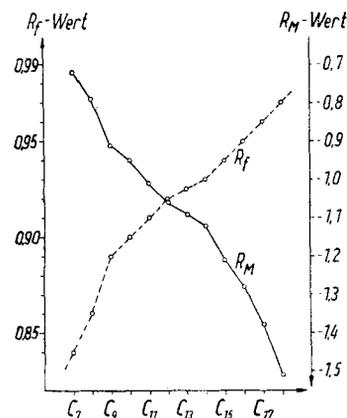


Abb. 7.  $R_f$ - und  $R_M$ -Werte der n-Alkylamine

Tabelle 7

Amin	$R_f$ -Wert	$R_M$ -Wert
Heptylamin	0,84	-0,72
Oktylamin	0,86	-0,79
Decylamin	0,90	-0,95
Dodecylamin	0,92	-1,06
Tetradecylamin	0,93	-1,12
Hexadecylamin	0,95	-1,28
Oktadecylamin	0,97	-1,51

<sup>7)</sup> J. M. BREMNER u. R. H. KENTEN, Biochem. J. **49**, 651 (1951).

voneinander entfernt liegen. Derartige Unterschiede wurden auch durch Variieren der Laufmittel und Filterpapiere nicht erreicht.

Die  $R_f$ -Werte der Amino-Hydrochloride sind 0,01 bis 0,02 kleiner als die der reinen Amine.

Ein Nachweis von sekundären Aminen neben primären gleicher C-Atomzahl ist bei langkettigen Aminen nicht möglich, weil beide etwa die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit haben.

Allgemein ist zu bemerken, daß die  $R_f$ -Werte bei gesättigten Aminen mit steigender C-Atomanzahl zunehmen, dies erklärt sich aus der mit der C-Atomanzahl wachsenden Hydrophobie.

Die Feststellung von J. BERTETTI<sup>8)</sup>, daß diese Regel für primäre Amine oberhalb C<sub>8</sub> keine Gültigkeit mehr hat, kann auf Grund der gefundenen Werte nicht bestätigt werden.

## 8. IR-Spektroskopie

Von den primären n-Alkylaminen und den Carbaminaten wurden IR-Spektren aufgenommen. Es wurde ein Zweistrahlenspektrograph mit NaCl-Prisma und optischem Nullabgleich verwendet.

### 8.1 Lage der charakteristischen Banden

Nach BELLAMY<sup>9)</sup> haben aliphatische Amine folgende charakteristische Absorptionsbanden:

Primäre Amine zeigen zwei NH-Valenzschwingungen im Bereich 3300 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$ , dagegen ist bei sekundären Aminen nur eine NH-Valenzschwingung bei 3300  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen.

Bei primären Aminen tritt außerdem noch eine NH-Deformationsschwingung mittlerer bis starker Intensität bei 1590–1650  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die sekundären Amine zeigen eine entsprechende Bande im Bereich 1480–1580  $\text{cm}^{-1}$ . Die CN-Valenzschwingungen der aliphatischen Amine liegen zwischen 1020–1220  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Banden sind von geringer bis mittlerer Intensität.

### 8.2 Auswertung

In den IR-Spektren der Reinamine (Abb. 10 und 12) ist außer den charakteristischen Absorptionsbanden der primären Amine und des Paraffingrundgerüsts noch eine Bande bei 1570–1580  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die auf maximal 2% sekundäre Amine hinweist.

<sup>8)</sup> J. BERTETTI, *Annali di Chimica Rom* **43**, 351 (1953).

<sup>9)</sup> L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1954.

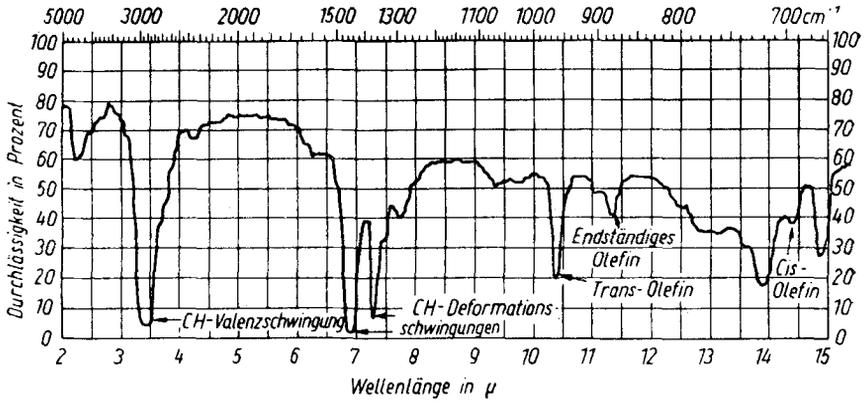


Abb. 8. IR-Spektrum des Petroläthereluats des Primär-Amin-Schnitt I

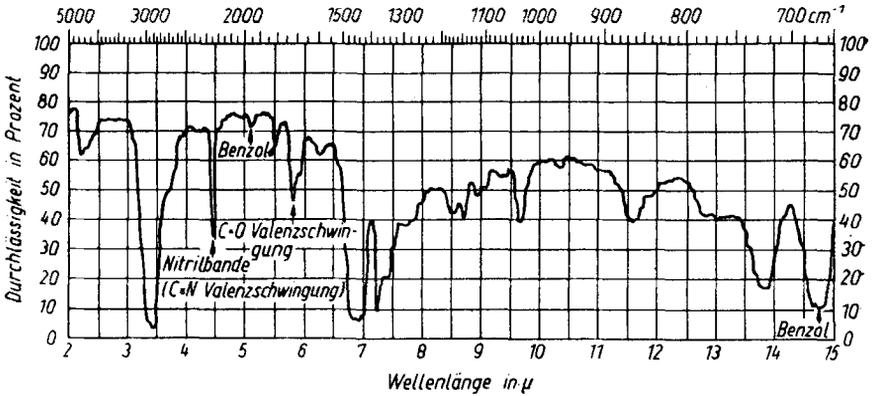


Abb. 9. IR-Spektrum des Benzoleluats des Primär-Amin-Schnitt I

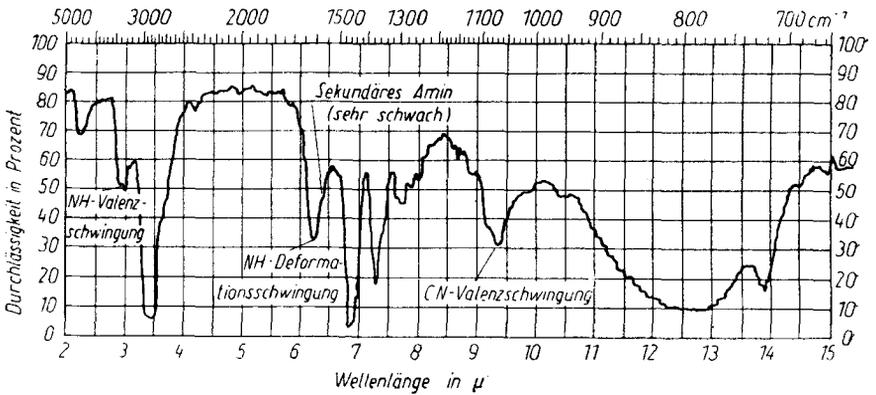


Abb. 10. IR-Spektrum des Dodecylamins

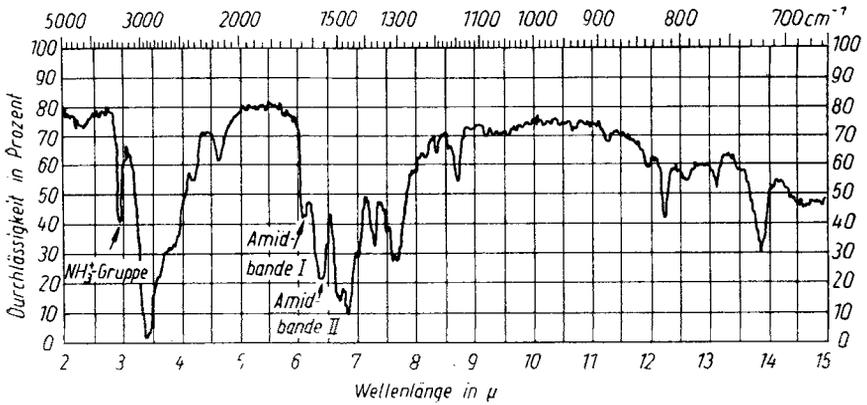


Abb. 11. IR-Spektrum des Carbaminats des Dodecylamins

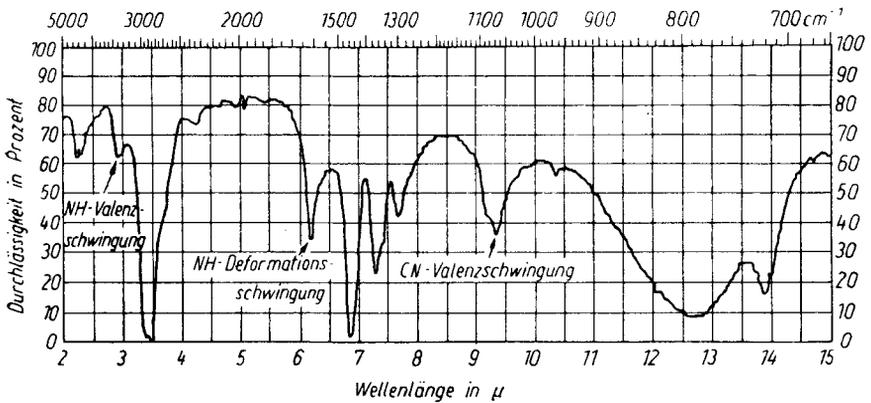


Abb. 12. IR-Spektrum des Oktadecylamins

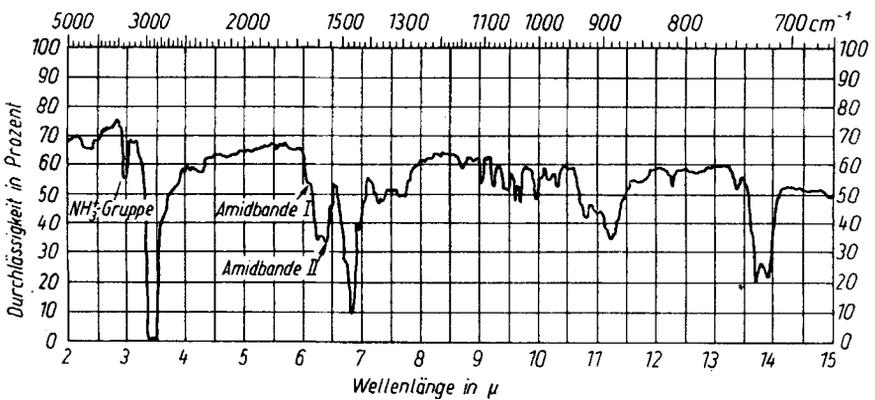


Abb. 13. IR-Spektrum des Carbaminats des Oktadecylamins

Die IR-Spektren der Carbamate (Abb. 11 und 13) bringen den Beweis für das Vorliegen als Ammoniumcarbamate. Die Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 8

Zusammensetzung der Fettamingemische in Prozent		
	$C_{10-12}$	$C_{16-18}$
Petrolätherluat (Paraffine, Olefine) . . . . .	2,6	3,9
Benzoleluat (Nitrile, Ketone o. ä.) . . . . .	5,1	2,4
Primäre Amine . . . . .	86,3	~92,0
Sekundäre Amine . . . . .	6,0	< 2,0

beruht auf einer  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe, außerdem deuten die Verbreiterungen der Banden bei  $2600\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  nach längeren Wellenlängen auf den salzartigen Charakter der Verbindungen hin. Die Amidbanden I

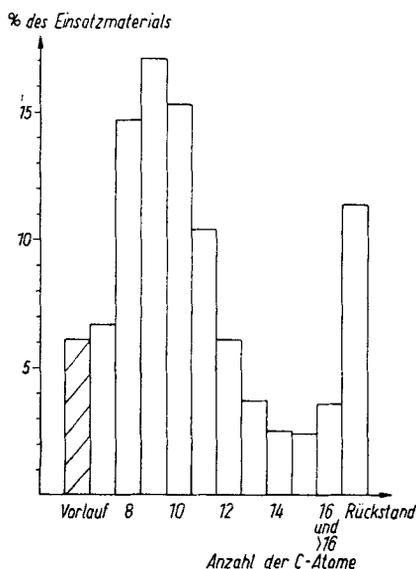


Abb. 14. Prozentuale Zusammensetzung der n-Alkylamine  $C_{10-12}$

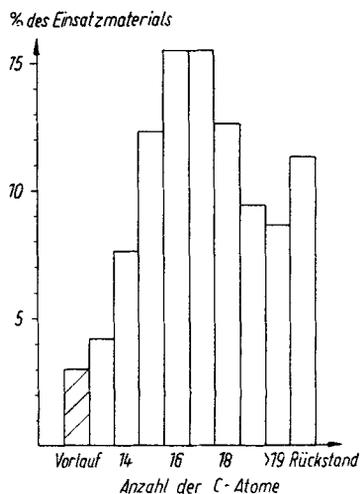


Abb. 15. Prozentuale Zusammensetzung der n-Alkylamine  $C_{16-18}$

und II bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$  beweisen das Vorhandensein einer  $-\text{CO}-\text{NH}-$ Gruppe in den Carbaminaten.

Die prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Fettamingemische ist in Tabelle 8 zusammengestellt, die der n-Alkylamine (Methanoleluat) in Abb. 14 und 15.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1959.