



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 207/337



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①② **PATENTSCHRIFT** A5

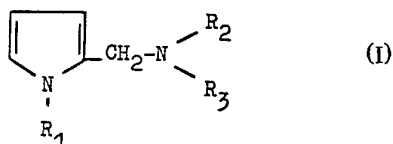
①①

623 810

②① Gesuchsnummer:	6681/76	⑦③ Inhaber:	Ethyl Corporation, Richmond/VA (US)
②② Anmeldungsdatum:	26.05.1976		
③① Priorität(en):	02.06.1975 US 582860	⑦② Erfinder:	James Tzu-fen Kao, Baton Rouge/LA (US) Karl Edward Wiegand, Baton Rouge/LA (US)
②④ Patent erteilt:	30.06.1981		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1981	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilen.**

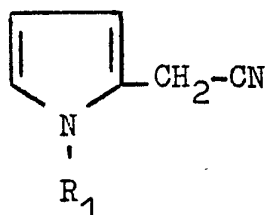
⑤⑦ Pyrrol-2-acetonitrile werden hergestellt, indem man ein Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin entsprechend der allgemeinen Formel



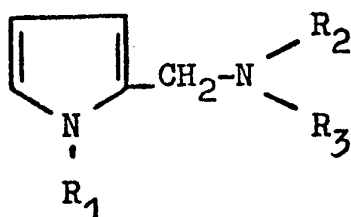
worin R₁ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und die Reste R₂ und R₃, unabhängig voneinander, gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, mit einem Alkylhalogenid-Quaternisierungsmittel unter Bildung des entsprechenden quarternären Salzes umgesetzt und das Amin aus diesem Salz mit wässrigem Alkalimetallcyanid in Gegenwart eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels, in dem das Pyrrol-2-acetonitrilprodukt löslich ist, verdrängt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilen der allgemeinen Formel



worin R_1 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wozu man ein Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin entsprechend der allgemeinen Formel



worin R_1 die oben definierte Bedeutung hat und die Reste R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, mit einem Alkylhalogenidalkylierungsmittel unter Bildung des entsprechenden quaternären Salzes umgesetzt und das Amin aus diesem Salz mit wässrigem Alkalimetallcyanid in Gegenwart eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels, in dem das Pyrrol-2-acetonitrilprodukt löslich ist, verdrängt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Quaternisierung in einem wässrigen System mit einem Alkylchlorid oder -bromid mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und einem Siedepunkt, der nicht höher ist als 20°C bei atmosphärischem Druck, bei einem erhöhten Druck, der nicht höher ist als 11,5 kg/cm², durchführt und dann das so gebildete quaternäre Salz zu einem wässrigen Alkalimetallcyanid, dessen Menge 110 bis 150% der stöchiometrisch erforderlichen Menge, bezogen auf das Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin-Ausgangsmaterial, beträgt, bei einer Temperatur von 75 bis 100°C und in Gegenwart von 1,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels pro Teil Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin-Ausgangsmaterial zugibt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkylhalogenidalkylierungsmittel ein Alkylchlorid, nämlich Methylchlorid und/oder Äthylchlorid verwendet.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lösungsmittel in Verhältnissen von 3 bis 5 Teilen pro Teil Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin-Ausgangsmaterial verwendet.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Quaternisierungsreaktion bei einem Druck von 3,1 bis 7,3 kg/cm² und bei einer Temperatur von 20 bis 50°C durchführt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin Dimethyl-(N-methyl-pyrrol-2-methyl)-amin verwendet.

Diese Erfindung betrifft die Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilverbindungen, im besonderen von N-Methylpyrrol-2-acetonitril. Im besonderen betrifft die Erfindung ein verbessertes Verfahren und eine Reaktionstechnik unter Einschluss der Bildung eines quaternären Ammoniumhalo-

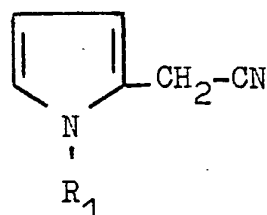
genids, wozu man ein Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin und ein Alkylchlorid oder -bromid umsetzt und danach die quaternäre Verbindung mit einem Alkalimetallcyanid umsetzt.

Es ist bekannt, Pyrrol-2-acetonitrile, beispielsweise Pyrrol-2-acetonitril und N-Methylpyrrol-2-acetonitril, dadurch herzustellen, dass man Trimethyl-(pyrrol-2-methyl)-ammoniumjodid bzw. Trimethyl-(N-methylpyrrol-2-methyl)-ammoniumjodid mit Natriumcyanid umsetzt. Es werden Trimethyl-(pyrrol-2-methyl)-ammoniumjodid und Trimethyl-(N-methylpyrrol-2-methyl)-ammoniumjodid in bekannter Weise dadurch gebildet, dass man Methyljodid zu einer alkoholischen Lösung von Dimethyl-(pyrrol-2-methyl)-amin bzw. Dimethyl-(N-methylpyrrol-2-methyl)-amin zugibt, siehe J. Amer. Chem. Soc. 73, 4921 (1951) und J. Amer. Chem. Soc. 75, 483 (1953).

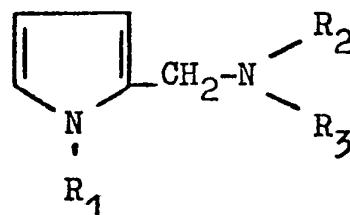
Die oben beschriebenen Verfahren haben den besonderen Nachteil, dass die aus den Mannichbasen durch Umsetzung mit Alkyljodiden in absolutem Alkohol hergestellten Ammoniumsalze vor ihrer weiteren Reaktion zu den entsprechenden Nitrilen isoliert werden müssen. Weiterhin unterliegen die isolierten Ammoniumverbindungen leicht dem Zerfall, wodurch die Ausbeute an Pyrrolacetonitrilen nachteilig beeinflusst wird.

Um diese Nachteile zu überwinden, ist in der U.S.-Patentschrift 3 523 952 ein Verfahren beschrieben, bei dem man die Verdrängung in einem Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittel durchführt. In dem in den Beispielen beschriebenen Umfang ist das in der obigen Patentschrift beschriebene Verfahren augenscheinlich zufriedenstellend, denn die Zugabe von Alkalimetallcyanid zu quaternärem Salz bei Raumtemperatur bildet keine Reaktion. Es beginnt jedoch nach Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 80°C die Reaktion, und sie wird beendet, wenn man die Temperatur zwei Stunden beibehält. Da die Reaktion exotherm ist, können derartige Verfahren praktisch nicht im technischen Umfang durchgeführt werden, weil die exothermen Eigenschaften starke Gas- und Schaumbildung verursachen und schwierig, nach Erhitzen der gesamten Reaktionsmasse, zu steuern sind. Es wurde festgestellt, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung diese Nachteile überwindet. Sie stellt ein extrem wirksames und praktisches Verfahren zur Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilen dar.

Die vorliegende Erfindung schafft eine Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilen entsprechend der allgemeinen Formel



worin R_1 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wozu man ein Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin entsprechend der allgemeinen Formel



worin R_1 die oben definierte Bedeutung hat und die Reste R_2 und R_3 , unabhängig voneinander, gleiche oder verschiedene

dene Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, mit einem Alkylhalogenidalkylierungsmittel unter Bildung des entsprechenden quaternären Salzes umgesetzt und das Amin aus diesem Salz mit wässrigem Alkalimetallcyanid in Gegenwart eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels, in dem das Pyrrol-2-acetonitrilprodukt löslich ist, verdrängt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Quaternisierung in einem wässrigen System mit einem Alkylchlorid oder -bromid mit bis zu 2 Kohlenstoffatomen und einem Siedepunkt, der nicht höher ist als 20°C bei atmosphärischem Druck, bei einem erhöhten Druck, der nicht höher ist als 11,5 kg/cm², durchführt und dann das so gebildete quaternäre Salz zu einem wässrigen Alkalimetallcyanid, dessen Menge 110 bis 150% der stöchiometrisch erforderlichen Menge, bezogen auf das Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin-Ausgangsmaterial, beträgt, bei einer Temperatur von 75 bis 100°C und in Gegenwart von 1,5 bis 10 Gew.-Teilen eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels pro Teil Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin-Ausgangsmaterial zugibt.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst zwei Reaktionsstufen, die Quaternisierung und die Verdrängung. Ein besonderer Gegenstand des vorliegenden verbesserten Verfahrens besteht z.B. darin, dass man die Beschickungsgeschwindigkeit des quaternären Salzes zu dem heissen wässrigen Alkalicyanid in Gegenwart eines Wasser-nicht-mischbaren Lösungsmittels so vornimmt, dass die Bildung von Gas während der Verdrängung gesteuert und allmählich und ohne übermässige Schaumbildung, schnelle Erhöhung des Druckes oder der Temperatur aus der Reaktion, die ihrer Natur nach exotherm ist, durchgeführt wird. Weiterhin ermöglicht die gesteuerte Beschickung in der Verdrängungsreaktion üblicherweise eine wesentliche Senkung der verwendeten Alkalicyanidmenge, ohne dass die Ausbeute an gewünschtem Pyrrol-2-acetonitril gesenkt wird.

Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann man Pyrrol-2-acetonitrile mit einem hohen Verhältnis dieses gewünschten Materials im Vergleich zu anderen Isomeren, wie kern-substituierten Cyaniden, zum Beispiel 1,2-Dimethyl-5-cyanopyrrol, herstellen.

Die Menge Alkylierungsmittel, die in dem Verfahren der Erfindung verwendet wird, kann im Bereich der stöchiometrischen Menge bis zu einem grossen Überschuss liegen. Es wird bevorzugt, Alkylhalogenidalkylierungsmittel im Überschuss zu verwenden, um sicherzustellen, dass die gesamte Mannichbase umgesetzt wird. Weiterhin kann durch mehr Alkylierungsmittel, das zur Reaktion zur Verfügung steht, wesentlich die zur Reaktion erforderliche Zeit gesenkt werden. Im allgemeinen kann die Menge verwendetes Alkylierungsmittel als Prozentsatz der stöchiometrischen Menge, die zur Reaktion mit der Mannichbase erforderlich ist, ausgedrückt werden. Typischerweise kann das Alkylhalogenid in dem vorliegenden Verfahren in einer Menge von 100 bis etwa 200% der stöchiometrischen Menge Alkylhalogenid, bezogen auf die Mannich-Base, d.h. Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin, verwendet werden. Vorzugsweise können etwa 110 bis etwa 150% der stöchiometrischen Menge Alkylhalogenid, bezogen auf der gleichen Basis, verwendet werden. Insbesondere können 120 bis etwa 130% der stöchiometrischen Menge Alkylhalogenid in dem vorliegenden Verfahren verwendet werden. Die Dialkylgruppen an dem Aminorest können Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylgruppen oder ihre Isomeren, wie unter R₂ und R₃ oben definiert, sein.

Wegen der exothermen Natur der Alkylierungsreaktion wird das Reaktionsgemisch üblicherweise während der Quaternisierungsstufe gekühlt. Es kann jede geeignete herkömmliche Vorrichtung verwendet werden, wie es dem Fachmann bekannt ist. Im allgemeinen sind die Alkylierungsmittel un-

ter den Umgebungsbedingungen normalerweise gasförmig und es haben die meisten Alkylhalogenidalkylierungsmittel, die in dieser Erfindung brauchbar sind, begrenzte Löslichkeit in wässrigen Systemen. Es ist daher vorteilhaft, die Quaternisierungsstufe unter einem höheren Druck als atmosphärischem Druck durchzuführen, um die Reaktionspartner in dem wässrigen Reaktionsgemisch löslich zu machen. Ohne dadurch das Verfahren dieser Erfindung einzuschränken, wird angenommen, dass die Quaternisierungsreaktion üblicherweise in der wässrigen Phase abläuft. Es erleichtert daher z.B. die Verwendung von höheren als atmosphärischen Drücken die Löslichmachung des Alkylhalogenidalkylierungsmittels und erhöht damit beispielsweise den Kontakt der Reaktionspartner und die Ausbeute. Drücke von etwa 2,4 bis etwa 11,5 kg/cm² können verwendet werden. Jedoch benötigt man für Drücke über etwa 11,5 kg/cm² in der Regel teurere Druckreaktoren und diese sind aus dem Gesichtspunkt des Kapitaleinsatzes weniger wünschenswert.

Das Reaktionsgemisch erfordert normalerweise etwas höhere Temperaturen als Raumtemperaturen, um eine gute Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Im allgemeinen können Temperaturen im Bereich von etwa 20 bis etwa 50°C in dem Verfahren verwendet werden. Es wurde gefunden, dass vorzugsweise Temperaturen für die Quaternisierungsreaktion von etwa 30 bis etwa 40°C zweckmässig sind. Obgleich etwas höhere Temperaturen, ohne ernsthaft die Reaktion zu benachteiligen, verwendet werden können, würde die gleichzeitige Erhöhung der Drücke bei solch höheren Temperaturen teure Druckreaktoren erforderlich machen, was, wie oben angegeben, den Kapitaleinsatz bei einem technischen Verfahren erhöhen würde.

Vorzugsweise wird die Reaktion in wässriger Suspension unter Rühren durchgeführt, um beispielsweise einen innigen Kontakt der Reaktionspartner sicherzustellen. Die Reaktion läuft eine ausreichende Zeit ab, um den Reaktionspartnern zu ermöglichen, im wesentlichen die Reaktion zu beenden. Das Alkylierungsmittel kann zu dem Reaktor während einer Dauer von etwa 0,5 bis etwa 3 Stunden oder mehr, bezogen auf die verwendete Menge Alkylierungsmittel und den Umfang des Arbeitsverfahrens, zugegeben werden. Nach der Zugabe des Alkylierungsmittels kann das Reaktionsgemisch unter Rühren gehalten werden, um die Beendigung der Reaktion sicherzustellen. Es ist zweckmässig, das Reaktionsgemisch beispielsweise 1 bis etwa 2 oder mehr Stunden, je nach dem Umfang des Verfahrens, beizubehalten. Die Beendigung der Reaktion kann mittels Analyse des Reaktionsgemischs auf nicht umgesetzter Mannichbase, zum Beispiel Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin, geprüft werden. Aus Zweckmässigkeitsgründen kann angenommen werden, dass wenn die Reaktion eine Phase enthält, die Reaktion beendet ist.

Die Verdrängungsstufe wird in der Regel durch die gesteuerte Reaktion des quaternären Salzes mit wässriger Alkalicyanidlösung von Wasser-nicht-mischbarem Lösungsmittel durchgeführt. Es kann irgendein geeignetes Alkalicyanid, wie z.B. Natrium- oder Kaliumcyanid, verwendet werden, vorzugsweise jedoch Natriumcyanid. Die Alkalicyanidmenge sollte normalerweise ausreichend sein, dass das gebildete quaternäre Salz umgesetzt wird. Es wurde festgestellt, dass üblicherweise ein Überschuss an Alkalicyanid erforderlich ist, um ausreichende Ausbeuten zu erhalten. Vorzugsweise können Überschüsse über 100% verwendet werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass beispielsweise ein etwa 10 bis etwa 80%iger Überschuss ausreichend ist, um gute Ausbeuten nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

Insbesondere kann ein 25 bis 40%iger Überschuss an Alkalicyanid verwendet werden. Mit anderen Worten kann die Menge an verwendetem Alkalicyanid im Bereich von

110 bis etwa 180 Gew.-% der stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Mannichbase, d.h. Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin, liegen. Vorzugsweise kann eine Menge Alkalimetallcyanid von etwa 125 bis etwa 140 Gew.-% der stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Mannichbase, d.h. Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin, verwendet werden.

Das Wasser-nicht-mischbare Lösungsmittel kann irgendeine Flüssigkeit sein, die im wesentlichen gegenüber den Reaktionspartnern inert ist und ausreichend Lösungskraft zum Auflösen des Pyrrol-2-acetonitrilprodukts aufweist. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Benzol und seine Homologen und halogenierte Alkane, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, chlorierte Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt über der Reaktionstemperatur, zum Beispiel Äthylchlorid, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Methylchloroform und dergleichen. Solche Lösungsmittel sind herkömmlich und in der U.S.-Patentschrift 2 523 952 beschrieben. Die Menge an verwendetem Lösungsmittel sollte in der Regel nur die Menge sein, die ausreichend ist, ein leicht zu rührendes Reaktionsgemisch beizubehalten. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wird die Menge an verwendetem Lösungsmittel normalerweise in Bezug auf die Menge verwendeter Ausgangs-Mannichbase angegeben. Die Wirkung einer zu geringen Menge Lösungsmittel senkt im allgemeinen die Ausbeute an gebildeten Pyrrol-2-acetonitrilen. Es wird daher bevorzugt, wenigstens etwa 1,50 Teile Lösungsmittel pro Teil Mannichbase, d.h. pro Teil Dialkyl-(pyrrol-2-methyl)-amin, zu verwenden. Vorzugsweise können etwa 1,5 bis etwa 10 Teile Lösungsmittel pro Teil Mannichbase verwendet werden. Um jedoch die Grösse der Reaktionsvorrichtung zu verringern und die Produktivität des Reaktors zu erhöhen, wird üblicherweise ein Zwischenbereich bevorzugt. Es wurde festgestellt, dass beispielsweise etwa 2,75 bis etwa 3,50 Teile Lösungsmittel pro Teil Mannichbase annehmbare Ergebnisse ohne unnötige Erhöhung der Kapitalinvestierung oder Senkung der Produktivität des gegebenen Reaktionsgefäßes liefern.

Die Reaktionstemperatur der Verdrängungsreaktion hängt üblicherweise etwas von dem ausgewählten Lösungsmittel und der Reaktionsstufe ab. Die Reaktion beginnt normalerweise bei etwa 80°C und die Temperatur wird vorzugsweise zwischen etwa 76 und etwa 95°C unter Rückfluss gesteuert. Dabei wird in der Regel die Temperatur anfangs im oberen Teil gehalten und allmählich leicht in dem Masse gesenkt, wie sich Aminnebenprodukte mit niederem Siedepunkt bilden. Es wird weiter bevorzugt, dass die gesteuerte Zugabe des quaternären Salzes oder des wässrigen Alkalicyanids, je nach den ausgewählten Reaktionspartnern, während einer Zeit stattfindet, die in der Regel ausreichend ist, angemessenes Ablassen, Wärmeübertragung und Ausbeute zu ermöglichen. Im allgemeinen können Zykluszeiten von etwa 2 bis etwa 8 Stunden oder mehr, je nach dem Umfang des Arbeitsverfahrens und den verwendeten Temperaturen, verwendet werden.

Im allgemeinen kann das Gesamtverfahren zur Herstellung der Pyrrol-2-acetonitrilverbindungen dieser Erfindung wie folgt durchgeführt werden: Ein geeignetes Reaktionsgefäß beschickt man mit Mannichbase und Wasser. Das Rührwerk des Reaktors und das Erhitzungsmedium am Reaktor werden eingestellt. Dann wird der Inhalt des Reaktors auf etwa 50°C erwärmt und Alkylhalogenidalkylierungsmittel so lange zugegeben, bis die gewünschte Menge während eines Zeitraums von etwa 60 bis 180 Minuten vorhanden ist und ausreicht, um die Reaktionstemperatur bei etwa 40°C und den Druck bei etwa 4,5 kg/cm² zu halten. Die Zuführung des Alkylierungsmittels wird angehalten und die Reaktionsbedingungen ausreichend lange beibehalten, um den Ablauf der Reaktion zu ermöglichen, beispielsweise etwa 60 bis

etwa 120 Minuten, wonach das Reaktionsgemisch geprüft wird, um festzustellen, ob eine klare wasserlösliche Einphasenlösung erhalten ist. Wenn dies der Fall ist, wird das Verfahren fortgesetzt. Wenn nicht, wird das Rühren fortgesetzt, bis eine klare wasserlösliche, einphasige Lösung erhalten ist. In einen getrennten Reaktor gibt man Toluol und Wasser. Das Rührwerk wird eingestellt und festes Natriumcyanid zum Reaktor zugegeben. Die Zugabe des Natriumcyanids muss wegen seiner Toxizität vorsichtig erfolgen. Der Reaktor wird am Rückfluss bei etwa 90°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch vom ersten Reaktor wird dann zu dem zweiten Reaktor in einer Geschwindigkeit zugegeben, die ausreichend ist, dass man eine gute Reaktion ohne Schaumbildung oder Druckerhöhung aus der Verdrängung von Alkylamin erhält, wobei die Zugabe-geschwindigkeit etwa 4 l/Minute beträgt und der Rückfluss etwa 120 Minuten nach Beendigung der Zugabe beibehalten wird. Nach dieser Zeit lässt man die Phasen sich abtrennen und entfernt die wässrige Bodenphase. Die organische Phase wird zur Produktaufbereitung überführt.

Nach diesem Verfahren schafft die vorliegende Erfindung einen leicht kontrollierbaren Reaktionsprozess mit üblicherweise hohen Verhältnissen an gewünschtem Pyrrol-2-acetonitril. Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung, ohne sie dadurch einzuschränken.

Beispiel

In ein geeignetes Reaktionsgefäß gibt man 276 Teile der Mannichbase, Dimethyl-(N-methylpyrrol-2-methyl)-amin und 300 Teile Wasser. Man stellt das Rührwerk an und erhitzt das Reaktionsgefäß und das Reaktionsgemisch auf 40°C. Man gibt dann flüssiges Methylchlorid mit einer gesteuerten Geschwindigkeit zu. Die Temperatur wird unter leichtem Kühlen bei 40°C während der Zugabe gehalten mit 73 Minuten Dauer. Der Druck erhöht sich langsam während der Zugabe und erreicht 4,5 kg/cm² am Ende der Zugabe. Nach der Zugabe rührt man weitere 87 Minuten. Man erhält wässrige einphasige Lösung.

In einem anderen Reaktionsgefäß mischt man unter Rühren 865 Teile Toluol und 257 Teile Wasser. Man gibt hierzu 128 Teile Natriumcyanid, entsprechend etwa 130% der theoretischen Menge, bezogen auf die Mannich-Base. Unter fort-dauerndem Rühren erhitzt man die Cyanidlösung am Rückfluss bei etwa 88°C und hält sie am Rückfluss. Dann gibt man die wässrige Lösung aus dem ersten Reaktor zu dem unter Rückfluss gehaltenen Cyanid während etwa 60 Minuten zu. Nach beendeter Zugabe hält man das Reaktionsgemisch weitere 120 Minuten am Rückfluss. Während der Zugabe und eine gewisse Zeit während dem fortgesetzten Rückfluss bildet sich Gas, das abgelassen wird und mittels Analyse als Trimethylamin bestimmt wird. Nach beendetem Rückfluss wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 40°C gekühlt und stehen gelassen, wobei sich die Phasen abtrennen. Die wässrige Phase wurde entfernt und die organische Phase wurde mittels Dampfphasenchromatographie mit den folgenden Ergebnissen analysiert:

	Mol.-%
1. Trimethylamin	0,22
2. Ausgangs-Mannich-Base	0,20
3. Toluol	73,1
4. 1,2-Dimethyl-5-cyanopyrrol	1,4
5. N-Methylpyrrol-2-acetonitril	14,9
insgesamt:	89,77

Die Analyse ist nicht vollständig, da die Schwermaterialien nicht mittels Dampfphasenanalyse festgestellt werden können.

Nach dem Ablauf der oben ausgeführten Stufen wurden Reihenuntersuchungen vorgenommen, wobei z.B. verschiedene Variablen einschliesslich der Rückflusstemperatur, Zugabezeit, Menge an Alkylierungsmittel und dem Druck des Alkylierungsmittels in dem Reaktor eingesetzt wurden, um ihre Wirkung auf die Herstellung von Pyrrol-2-acetonitrilen nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu untersuchen. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Wie oben ausgeführt, wird das Verfahren üblicherweise in zwei Stufen, nämlich in Form der Quaternisierung der Mannich-Base, für die beispielsweise Dimethyl-(N-methylpyrrol-2-methyl)-amin verwendet wurde und durch Verdrän-

gung durchgeführt. In der Quaternisierungsstufe werden in der Regel äquimolare Mengen Mannich-Base und Alkylierungsmittel gewöhnlich auch bei anderen Arten von Alkylierungsmitteln verwendet. Es kann jedoch Methylchlorid im Überschuss ohne nachteilige Wirkung verwendet werden. Tatsächlich hilft es üblicherweise, die Reaktion bis zur Beendigung anzutreiben. In der Tabelle ist nur aus Gründen der Erläuterung Methylchlorid als Alkylierungsmittel verwendet. Die Verdrängungsstufe führt man üblicherweise unter den gleichen Bedingungen durch, um Vergleiche hinsichtlich der Variablen der Quaternisierungsreaktion zu ermöglichen.

In der Tabelle wird die Quaternisierungsstufe z.B. unter Verwendung von Temperaturen von 23-43°C, Zugabezeiten von 30 bis 180 Minuten, Standzeiten von 60 bis 120 Minuten, Drücken von 3,17 bis 7,3 kg/cm² und von 100 bis 200% der stöchiometrischen Menge Alkylierungsmittel durchgeführt.

TABELLE

Herstellung von N-Methylpyrrol-2-acetonitril unter Verwendung von Methylchlorid (MC) als Alkylierungsmittel

Beispiel Nr.	2	3	4	5	6
Quaternisierung					
Mannich-Base, Reinheit %	100	100	100	100	100
% zugegebenes Methylchlorid ¹	100	113	127	200	129
Temperatur, °C	23-43	34-40	38-40	34-40	40
max. Druck, kg/cm ²	3,8	3,17	4,01	7,3	4,78
Zeit, Minuten	180+120	180+60	30+120	130+75	60+120
Cyanidverdrängung					
NaCN, % der theoret. Menge	130	130	130	130	130
Rückflusstemperatur, °C	92-82	92-84	92-84	90-82	92-82
Zeit, Minuten ²	60-120	60-120	60-120	60-120	60-120
Ergebnisse der Dampfphasenchromatographie: Mol.-% ³					
1) Mannich-Base	18,0	2,5	1,5	—	—
2) 1,2-Dimethyl-5-cyanopyrrol	3,5	6,6	4,3	5,3	5,3
3) N-Methylpyrrol-2-acetonitril	52,0	60,0	58,0	65,0	63
4) Verhältnis von 3 : 2	14,6	9,0	13,6	12,3	11,8
5) Schwerenden ⁴	15,4	33,4	36,2	29,7	31,7

¹ Prozent der stöchiometrischen Menge zugeführtes Methylchlorid, bezogen auf die Menge der Mannich-Base;

² Zugabe + Standzeit;

³ Bezogen auf die zugeführte Menge Mannich-Base;

⁴ ermittelt durch Differenz.