

PATENTSCHRIFT 140 249

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 249	(44)	20.02.80	Int. Cl. ³	3(51)	C 07 C 121/76
						C 07 C 120/04
(21)	AP C 07 C / 209 469	(22)	01.12.78			
(61)	129 903					
(31)	P 27 53 656.7	(32)	02.12.77	(33)	DE	

(71) siehe (73)

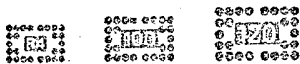
(72) Klenk, Herbert, Dr., DE; Lüssling, Theodor, Dr., DE;
Maierhofer, Alfred, Dr., DE; Offermanns, Heribert, Dr., DE;
Wagner, Hans, Dr., AT

(73) DEGUSSA, Frankfurt/Main, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid

(57) Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Metallcyaniden bei erhöhter Temperatur nach Patent 129 903, bei dem die Umsetzung des Benzoylchlorids mit Alkalicyanid in Gegenwart von Carbonsäurenitrilen und Kupfer(I)-Salzen bei Temperaturen von 50 bis 160 °C erfolgt. Hierbei wird nunmehr so verfahren, daß ein Alkalicyanid eingesetzt wird, das mindestens zur Hälfte eine Korngröße unter 0,4 mm und im übrigen eine Korngröße unter 1,0 mm hat. Die Verfahrensweise ergibt nicht nur hohe Ausbeuten und ein reines Produkt, sondern eignet sich besonders für eine Anwendung in technischem Maßstab. Das Benzoylcyanid ist ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Herbiciden.



Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid gemäß Patent 129 903.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Benzoylcyanid durch Einwirkung von überstöchiometrischen Mengen Kupfer(I)-cyanid auf Benzoylchlorid zu erzeugen. Die Umsetzung wird bei Temperaturen bis 80°C in Acetonitril oder Benzonitril oder in Äther unter Zusatz von überstöchiometrischen Mengen Lithiumchlorid oder Lithiumjodid ausgeführt (Bull. Soc. Chim. France 1972, Seite 2402 bis 2403) oder bei Temperaturen von 220 bis 230°C in Abwesenheit von Lösungsmitteln (Org. Synth. Coll. Vol. 3, Seite 112 bis 114). Diese Verfahren ergeben bestenfalls Ausbeuten von 65 %.

Es ist auch bekannt, Benzoylchlorid zum Benzoylcyanid mittels Alkalicyanid in einem Zweiphasensystem bestehend aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in Gegenwart eines quartären Alkylammoniumsalzes umzusetzen (Tetrahedron Letters No. 26 (1974), Seite 2275 bis 2278). Bei diesem Verfahren betragen die Ausbeuten nur 60 %.

Es ist ferner bekannt, Benzoylcyanid aus Benzoylchlorid durch Umsetzung mit wasserfreiem Cyanwasserstoff und mindestens äquimolaren Mengen an Pyridin herzustellen (Z. Phys. Chem. 192 (1943), Seite 200 bis 201). Dieses Verfahren ergibt Ausbeuten von 78 %.

Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren, daß in erheblichem Umfang Nebenprodukte, insbesondere das Dimere des Benzoylcyanids, das Benzoyloxy-phenylmalodinitril, entstehen. Es ist

infolgedessen nicht nur die Ausbeute an Benzoylcyanid unbefriedigend, sondern auch dessen Reinheit. Benzoylcyanid läßt sich von seinem Dimeren nur unter erheblichen Schwierigkeiten und nur unvollständig trennen.

Es ist schließlich bekannt, die Umsetzung des Benzoylchlorids zum Benzoylcyanid in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallcyaniden mittels höchstens stöchiometrischer Mengen Alkalicyanid bei Temperaturen von 100 bis 300° C auszuführen (DT-OS 2 614 242). Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß das Benzoylchlorid nicht vollständig umgesetzt wird und das gewonnene Benzoylcyanid durch Benzoylchlorid verunreinigt ist.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid aufzufinden, das höhere Ausbeuten und ein reineres Produkt ergibt und sich insbesondere für eine Anwendung in technischem Maßstab eignet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Metallcyaniden bei erhöhter Temperatur nach Patent 129 903. Dieses wird besonders vorteilhaft ausgeführt, wenn das Alkalicyanid mindestens zur Hälfte eine Korngröße unter 0,4 mm und im übrigen eine Korngröße unter 1,0 mm hat. Diese Verfahrensweise eignet sich hervorragend bei der Anwendung des Verfahrens in technischem Maßstab. Das Benzoylcyanid fällt in ausgezeichneter Reinheit an und ist insbesondere so gut wie frei von dem Dimeren.

Die Umsetzung des Benzoylchlorids mit dem Alkalicyanid erfolgt in Gegenwart von Carbonsäurenitrilen und Kupfer(I)-salzen und gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln.

Als Alkalicyanid kann eine handelsübliche Ware dienen, die erforderlichenfalls auf die angegebene Korngröße zerkleinert wird. Besonders günstig ist es, wenn das Alkalicyanid zu mindestens 80 % eine Korngröße unter 0,4 mm hat.

Als Alkalicyanid wird vorzugsweise Kaliumcyanid und insbesondere Natriumcyanid verwendet. Vorzugsweise werden je Mol Benzoylchlorid 1,05 bis 1,50 und insbesondere 1,05 bis 1,20 Äquivalente Cyanid eingesetzt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem mit Rückflußkühler versehenen Umsetzungsgefäß wurde ein Gemisch aus 141 g (1,0 Mol) Benzoylchlorid und 25 ml Acetonitril vorgelegt und auf 112° C erwärmt. Dann wurde im Verlauf von 60 Minuten eine Suspension von 9 g Kupfer(I)-cyanid (0,1 Mol) und 44 g Natriumcyanid (1,1 Mol) in 79 ml Xylol zugefügt. Das Natriumcyanid hatte zu 13 % eine Korngröße unter 0,1 mm, zu 41 % eine Korngröße zwischen 0,1 und 0,2 mm und je zu 23 % eine Korngröße zwischen 0,2 und 0,4 mm und zwischen 0,4 und 0,8 mm. Die Temperatur der Mischung stieg während der Zugabe der Suspension langsam auf 128° C. Die Mischung wurde dann noch 90 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten und schließlich auf 18° C abgekühlt. Die hierbei abgeschiedenen Salze, vornehmlich Natriumchlorid, wurden abfiltriert und mit 25 ml Xylol gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden 121 g reines Benzoylcyanid, entsprechend einer Ausbeute von 93 %, bezogen auf eingesetztes Benzoylchlorid, gewonnen. Das Benzoylcyanid enthielt kein Benzoylchlorid. Es hatte einen Siedepunkt von 115 bis 117° C bei 45 mbar.

Beispiel 2

Es wurde wie nach Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde ein Natriumcyanid eingesetzt, das zu 53 % eine Körnung unter 0,1 mm, zu 42 % eine Körnung zwischen 0,1 und 0,2 mm und zu 5 % eine Körnung zwischen 0,2 und 0,8 mm hatte. Die Ausbeute an Benzoylcyanid betrug 122 g, entsprechend 93 %, bezogen auf eingesetztes Benzoylchlorid. Das Benzoylcyanid war frei von Benzoylchlorid. Es hatte einen Siedepunkt von 113 bis 116° C bei 41 mbar.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Benzoylcyanid durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Metallcyaniden bei erhöhter Temperatur nach Patent 129 903, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung des Benzoylchlorids mit Alkalicyanid in Gegenwart von Carbonsäurenitrilen und Kupfer(I)-salzen bei Temperaturen von 50 bis 160° C erfolgt und das Alkalicyanid mindestens zur Hälfte eine Korngröße unter 0,4 mm und im übrigen eine Korngröße unter 1,0 mm hat.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkalicyanid zu mindestens 80 % eine Korngröße unter 0,4 mm hat.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß je Mol Benzoylchlorid 1,05 bis 1,20 Äquivalente Cyanid eingesetzt werden.