



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 103/183
C 07 C 102/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

626 048

⑳ Gesuchsnummer:	364/77	㉓ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉒ Anmeldungsdatum:	12.01.1977	
㉔ Priorität(en):	16.01.1976 DE 2601462	㉗ Erfinder: Dr. chem. Hans-Martin Weitz, Bad Dürkheim (DE) Dr. chem. Rolf Fischer, Heidelberg (DE) Dr. chem. Franz Josef Bröcker, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉖ Patent erteilt:	30.10.1981	
㉘ Patentschrift veröffentlicht:	30.10.1981	㉙ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocaprinsäureamid.**

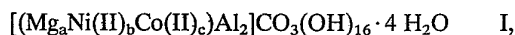
⑤⑦ 6-Aminocaprinsäureamid wird aus 5-Cyanvaleriansäuremethyl- oder -äthylester hergestellt. Letztere werden mit überschüssigem Ammoniak bei Temperaturen von 25 bis 200°C zu 5-Cyanvaleriansäureamid umgesetzt. Die erhaltene Verbindung wird bei Temperaturen von 25 bis 200°C und unter Drücken von 50 bis 300 bar unter Mitverwendung von Ammoniak in Gegenwart von Kobalt- und/oder Nickelträgerkatalysatoren hydriert. Die Katalysatoren werden durch Kalzinieren von Verbindungen der Formel I bei 200 bis 600°C und anschließende Reduktion mit Wasserstoff bei 180 bis 500°C hergestellt. Die Symbole in der Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Das erhaltene 6-Aminocaprinsäureamid kann zur Herstellung von Caprolactam verwendet werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronsäureamid, dadurch gekennzeichnet, dass man 5-Cyanvaleriansäuremethyl- oder -äthylester mit überschüssigem Ammoniak bei Temperaturen von 25 bis 200 °C umsetzt und anschliessend das so erhaltene 5-Cyanvaleriansäureamid bei Temperaturen von 25 bis 200 °C und unter Drücken von 50 bis 300 bar unter Mitverwendung von Ammoniak in Gegenwart von Kobalt- und/oder Nickelträgerkatalysatoren hydriert, die durch Kalzinieren von Verbindungen der Formel I



in der b und c für ganze Zahlen oder Dezimalzahlen von 0 bis 6 stehen, a für eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 0 bis 4 steht, mit der Massgabe, dass $2(a+b+c) = 12$ ist, bei Temperaturen von 200 bis 600 °C und anschliessende Reduktion mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 180 bis 500 °C hergestellt wurden.

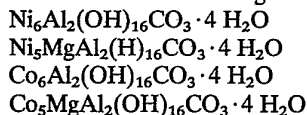
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man je Mol 5-Cyanvaleriansäureester 10 bis 20 Mol flüssigen Ammoniak anwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Umsetzung von 5-Cyanvaleriansäureestern mit Ammoniak eine Temperatur von 50 bis 150 °C einhält.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Hydrierung von 5-Cyanvaleriansäureamid eine Temperatur von 50 bis 150 °C einhält.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Hydrierung von 5-Cyanvaleriansäureamid Drücke von 100 bis 250 bar einhält.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Katalysatoren verwendet, die aus mindestens einer der Verbindungen



hergestellt wurden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man von 5-Cyanvaleriansäuremethylester ausgeht.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 6-Aminocapronsäureamid aus 5-Cyanvaleriansäuremethyl- oder -äthylester.

Aus Journal of American Chemical Society, Band 68 (1946), Seite 1684 ist bekannt, dass man 6-Aminocapronsäureamid durch Umsetzen von 6-Aminocapronsäureäthylester mit Ammoniak erhält. Die erzielten Ausbeuten von 63 % sind jedoch nicht befriedigend und geben keinen Anreiz zu einer grosstechnischen Ausübung des Verfahrens.

Es war die technische Aufgabe gestellt, 6-Aminocapronsäureamid, ausgehend von leicht zugänglichen Verbindungen in hohen Ausbeuten auf einfache Weise herzustellen.

Es wurde gefunden, dass man 6-Aminocapronsäureamid vorteilhafter als bisher erhält, wenn man 5-Cyanvaleriansäuremethyl- oder -äthylester mit überschüssigem Ammoniak bei Temperaturen von 25 bis 200 °C umsetzt und anschliessend das so erhaltene 5-Cyanvaleriansäureamid bei Temperaturen von 25 bis 200 °C und unter Drücken von 50 bis 300 bar unter Mitverwendung von Ammoniak in Gegenwart von Kobalt- und/oder Nickelträgerkatalysatoren hydriert, die durch Kalzinieren von Verbindungen der Formel I



in der b und c für ganze Zahlen oder Dezimalzahlen von 0 bis 6 stehen, a für eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 0 bis 4 steht, mit der Massgabe, dass $2(a+b+c) = 12$ ist, bei Temperaturen von 200 bis 600 °C und anschliessende Reduktion mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 180 bis 500 °C hergestellt wurden.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, dass es mit höheren Ausbeuten verläuft. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, dass es von leichter zugänglichen Ausgangsstoffen ausgeht. 5-Cyanvaleriansäuremethylester ist nämlich ausgehend von Butadien durch Anlagerung von Blausäure und anschliessende Carbonylierung des Pentennitrils in Gegenwart von Methyl- oder Äthylalkohol und Kobaltcarbonylkatalysatoren technisch leicht zugänglich.

Bevorzugt verwendet man 5-Cyanvaleriansäuremethylester als Ausgangsverbindung. Die Umsetzung wird mit überschüssigem Ammoniak durchgeführt. Vorteilhaft verwendet man je Mol 5-Cyanvaleriansäureester 10 bis 40, insbesondere 10 bis 20 Mol Ammoniak. Hierbei kann der Ammoniak in einem organischen Lösungsmittel gelöst oder als wässrige Lösung, vorzugsweise jedoch in wasserfreiem flüssigem Zustand angewandt werden. Die Umsetzung verläuft bei Temperaturen von 25 bis 200 °C. Besonders gute Ergebnisse erhält man bei Temperaturen von 50 bis 150 °C. In der Regel ist die Umsetzung nach 2 bis 6 Stunden beendet. Es versteht sich, dass die Umsetzung unter dem sich bei der jeweils angewandten Temperatur einstellenden Druck durchgeführt wird.

Vorteilhaft werden Lösungsmittel mitverwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkanole wie Methanol oder Äthanol, insbesondere der Alkohol, der dem verwendeten Cyanvaleriansäureester entspricht. Geeignete Lösungsmittel sind ebenfalls Äther, wie Dibutyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Vorteilhaft wird das so erhaltene Reaktionsgemisch ohne Abtrennung des 5-Cyanvaleriansäureamids weiterverwendet, also auch unter Beibehaltung des Gehalts an Ammoniak und Lösungsmitteln. Demzufolge ist es auch möglich, bereits in der ersten Stufe die später benötigten Hydrierkatalysatoren zuzusetzen, um einen reibungsloseren Ablauf der Verfahrensstufen zu gewährleisten.

Die Hydrierung wird bei Temperaturen von 25 bis 200 °C, insbesondere von 50 bis 150 °C durchgeführt. Hierbei hält man einen Druck von 50 bis 300 bar, vorzugsweise 100 bis 250 bar ein.

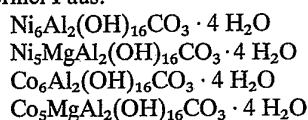
Die Hydrierung wird unter Mitverwendung von Ammoniak durchgeführt. Wie bereits vorgehend erwähnt, ist es zweckmässig, den bereits in der ersten Stufe eingebrachten Ammoniak zu verwenden und demzufolge liegt er im Reaktionsgemisch auch in den dort angegebenen Mengen vor. Falls die Umsetzung in der ersten Stufe in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt wird, werden diese zweckmässig, da 5-Cyanvaleriansäureamid nicht abgetrennt wird, auch in der Hydrierstufe verwendet.

Die Hydrierung wird in Gegenwart von Kobalt- und/oder Nickelträgerkatalysatoren durchgeführt, die durch Kalzinieren von Verbindungen der Formel I, in der b und c für ganze Zahlen oder Dezimalzahlen von 0 bis 6 stehen, a für eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 0 bis 4 steht, mit der Massgabe, dass $2(a+b+c) = 12$ ist, bei Temperaturen von 200 bis 600 °C und anschliessende Reduktion mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden.

Die Verbindungen der Formel I stellt man zweckmässig wie folgt her. Kobalt-, Nickel-, Magnesium- und/oder Aluminiumsalze werden in Form von wasserlöslichen Salzen wie Chloriden, Sulfaten oder vorzugsweise Nitraten gemeinsam in Wasser gelöst, und zwar in einem Mengenverhältnis, das der

gewünschten Zusammensetzung des Katalysators möglichst nahekommt und in seiner Stöchiometrie der Formel I gehorcht. Diese Metallsalzlösung soll insgesamt etwa 0,5 bis 5-molar, vorzugsweise 1,0 bis 4-molar an Metallionen sein. Sie wird auf Temperaturen von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C erhitzt und innerhalb von $\frac{1}{2}$ bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 Minuten mit einer äquivalenten Menge oder bevorzugt einem geringen Überschuss einer auf 50 bis 100 °C, vorteilhaft 80 bis 100 °C erhitzten, 1 bis 5, insbesondere 1,5 bis 4-molaren Lösung eines Alkalibicarbonats vereinigt. Vorteilhaft arbeitet man mit einem Überschuss an Alkalibicarbonat, der bis zu 20 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die theoretische Menge des Bicarbonats, beträgt. Nach der Zugabe der Metallsalzlösung wird zweckmässig noch etwa 10 bis 30 Minuten, vorteilhaft 15 bis 20 Minuten gerührt, dann der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei Temperaturen von 50 bis 200 °C, vorzugsweise 100 bis 160 °C getrocknet. Die Hydroxy-Carbonate werden in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten.

Bevorzugt geht man von folgenden Verbindungen der Formel I aus:



Das Kalzinieren erfolgt vorteilhaft bei Temperaturen von 250 bis 400 °C über einen Zeitraum von beispielsweise 5 bis 40, insbesondere 15 bis 30 Stunden.

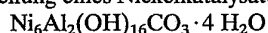
Vor der eigentlichen Verwendung werden die Katalysatoren unter Verwendung von Wasserstoff z.B. für einen Zeitraum von 5 bis 100 Stunden, insbesondere 10 bis 25 Stunden bei Temperaturen von 180 bis 500 °C, insbesondere 250 bis 450 °C reduziert.

Das Verfahren kann in beiden Stufen absatzweise oder unter Anwendung von geeigneten Vorrichtungen kontinuierlich durchgeführt werden. Das nach dem Verfahren der Erfindung hergestellte 6-Aminocaprinsäureamid eignet sich zur Herstellung von Caprolactam.

Das Verfahren nach der Erfindung sei an folgenden Beispielen veranschaulicht. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile und verhalten sich zu den Raumteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

Herstellung eines Nickelkatalysators aus



Zur Fällung von $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden zwei Lösungen hergestellt: Bei der ersten werden 279,4 Teile $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 120,0 Teile $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in so viel Wasser gelöst, dass eine Lösung von insgesamt 640 Raumteilen entsteht. Zur Herstellung der zweiten Lösung löst man 159 Teile technische Soda in so viel Wasser, dass 750 Raumteile Lösung entstehen. Im Fällungsgefäss legt man so viel Wasser vor, dass der Rührer arbeiten kann. Beide Lösungen und das Wasser in der Vorlage werden getrennt auf 80 °C erhitzt. Das Wasser in der Vorlage wird dann mit Lösung 2 unter Rühren auf pH 8,0 eingestellt. Durch parallelen Zulauf der Lösungen 1 und 2 wird die Fällung bei 80 °C und einem pH-Wert von 8,0 durchgeführt. Nach beendeter Fällung wird noch 15 Minuten bei 80 °C nachgerührt und dann abfiltriert. Der erhaltene Niederschlag wird so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Nitrat mehr nachzuweisen ist. Der gewaschene Katalysatorvorläufer $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird bei 110 °C getrocknet und an-

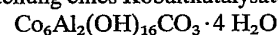
schliessend bei 350 °C kalziniert. Das kalzinierte Produkt wird in einer Kugelmühle gemahlen und auf eine Korngrösse 100 μ gebracht. In einem Drehrohrofen wird das oxidische Kontaktpulver 20 Stunden bei 450 °C mit Wasserstoff reduziert. Nach der Reduktion wird der pyrophore Katalysator unter Luftabschluss in ein organisches Lösungsmittel wie beispielsweise einen Alkohol eingetragen.

Beispiel 2

25 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester in 40 Teilen Methanol werden in einem Schüttelautoklaven zusammen mit 24 Teilen flüssigem Ammoniak auf 120 °C erhitzt und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaven werden 2,25 Teile eines nach Beispiel 1 hergestellten Nickelkatalysators (77 Gewichtsprozent Nickel), suspendiert in 24 Teilen Methanol, zugesetzt. Beim Entspannen verlorenes Ammoniak und Methanol werden ergänzt; der Druck wird durch Aufpressen von Wasserstoff bei Raumtemperatur auf einen Gesamtdruck von 100 bar gebracht. Nach dem Erwärmen auf 80 °C wird ein Gesamtdruck von 150 bar eingestellt. Man hydriert unter weiterem Aufpressen von Wasserstoff so lange, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wird das Reaktionsgemisch zur Abtrennung des Katalysators filtriert, das Filtrat wird eingedampft. Man erhält so 22,4 Teile 6-Aminocaprinsäureamid (97% der Theorie), Schmelzpunkt 49 bis 50 °C. Das UR-Spektrum ist mit einem Vergleichsspektrum von authentischem 6-Aminocaprinsäureamid identisch.

Beispiel 3

Herstellung eines Kobaltkatalysators aus



Zur Fällung von $\text{Co}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden zwei Lösungen hergestellt: Bei der ersten werden 13,97 Teile $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 6,0 Teile $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in so viel Wasser gelöst, dass eine Lösung von insgesamt 36 Raumteilen entsteht. Zur Herstellung der zweiten Lösung löst man 7,95 Teile technische Soda in Wasser und füllt auf 37,5 Raumteile auf. Beide Lösungen werden getrennt auf 80 °C erhitzt. In einem Rührgefäss werden 10 Raumteile Wasser von 80 °C vorgelegt. Durch parallelen Zulauf der Lösungen 1 und 2 wird unter Rühren bei einem pH-Wert von 8 der Katalysatorvorläufer $\text{Co}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgefällt. Der pH-Wert wird durch Regelung der Zulaufgeschwindigkeiten konstant gehalten. Nach ca. 60 Minuten ist die Fällung beendet. Es wird noch 15 Minuten nachgerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird nitratfrei gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Das getrocknete Produkt wird bei 300 °C 7 Stunden kalziniert. Vor der Reduktion wird das kalzinierte Produkt gemahlen und durch Sieben auf eine Korngrösse unter 100 μ gebracht. Dieses oxidische Pulver wird vor dem Einsatz in einem Drehrohrofen mit einem Gasgemisch aus ca. 95 Volumenprozent N_2 und 5 Volumenprozent H_2 bei 450 °C in 20 Stunden reduziert. Der Katalysator wird unter Luftabschluss in ein organisches Lösungsmittel wie beispielsweise einen Alkohol eingetragen.

Beispiel 4

Man verfährt in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber 2,65 Teile eines nach Beispiel 3 hergestellten Kobaltkatalysators (77 Gewichtsprozent Kobalt) und führt die Hydrierung bei 120 °C durch. Bei der Aufarbeitung werden 21,7 Teile 6-Aminocaprinsäureamid (94% der Theorie) erhalten.