(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) 214 125

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C121/42

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2488 303 (22) 16.03.83 (44) 03.10.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) MUELLER, WOLFGANG,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;MERKEL, DIETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
ZOELCH, LOTHAR,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;RUSS, GUENTER,DIPL.-CHEM.;DD;
SCHLENZ, ERNST,DIPL.-CHEM.;SUPPRA, MARITA,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-(BETA-CYANETHYL)-ANILIN

(57) Die Erfindung beinhaltet ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N-(β-Cyanethyl)-anilin, einem vor allem in der Farbstoffsynthese gefordertem Zwischenprodukt. Das Ausgangsprodukt Formanilid wird dabei bekanntermaßen mit Acrylnitril in Gegenwart verdünnter Natronlauge, erfindungsgemäß nach einem in sicherheitstechnischer Hinsicht unbedenklichen, kontinuierlichen Verfahren zum N-Formyl-N-(β-cyanethyl)-anilin umgesetzt und aus letzterem der Formylrest nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit verdünnter Natronlauge bei Temperaturen von 25 bis 60°C abgespalten.

VEB Chemiekombinat Bitterfeld 2432

Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Cyanethyl)-anilin

Anwendungsgebiet der Erfindung

N-(ß-Cyanethyl)-anilin ist ein wertvolles Zwischenprodukt, das vor allem in der Farbstoffsynthese direkt oder nach Substitution des an der sekundären Aminogruppe vorhandenen Wasserstoffatoms zur Anwendung kommt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von N-(ß-Cyanethyl)-anilin ist eine Reihe von Verfahren bekannt - so zum Beispiel die Umsetzung von Acrylnitril in Gegenwart geeigneter Katalysatoren -, die jedoch in vielen Fällen den Nachteil haben, daß die Reaktion nur unvollständig abläuft beziehungsweise sehr lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Ein weiterer Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht darin, daß die als Katalysatoren eingesetzten giftigen Schwermetallsalze mit aufwendigen Methoden und Anlagen aus dem Prozeßwasser entfernt werden müssen.
Bekannt ist auch die Verseifung des N-(ß-Cyanethyl)-anilins mit Säuren oder Laugen, die letztlich zum N-Phenyl-ß-alanin führt.

In der DE-PS 734 725 wird ein Verfahren beschrieben, wonach man Formamide, zum Beispiel Formanilid, mit Acrylnitril in Gegenwart alkalischer Katalysatoren in die entsprechenden Formylamino-ß-propionitrile umwandeln kann, aus denen dann

entsprechend der DE-OS 1 963 010 der Formylrest mit Säure hydrolytisch abgespalten wird und somit N-(ß-Cyanethyl)-aminoverbindungen in guter Ausbeute erhalten werden. Nachteilig wirkt sich dabei das Sicherheitsrisiko aus, das einerseits durch die stark exotherme Wärmetönung der Reaktion, andererseits durch die alkalisch katalysierte Polymerisationsneigung des Acrylnitrils vorhanden ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Cyanethyl)-anilin zu entwickeln, das, ausgehend von Formanilid, in schneller und einfacher Verfahrensweise unter Vermeidung sicherheitstechnischer Risiken zu einem für weitere Umsetzungen geeigneten Endprodukt führt, das mit einem Minimum an Verunreinigungen ohne zusätzliche Reinigungsoperationen, wie Umkristallisation oder Destillation, in der Farbstoffsynthese einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, durch das eine verbesserte und risikolose Herstellung von N-(ß-Cyanethyl)-anilin ermöglicht wird.
Die Umsetzung von Formanilid mit Acrylnitril verläuft in Gegenwart einer genügend großen Katalysatormenge in Form einer verdünnten Natronlauge von 5 bis 35 Gew.-% wider Erwarten ausgesprochen schnell, so daß durch gleichzeitige Dosierung der Reaktionspartner der Herstellungsprozeß der ersten Stufe der Umsetzung kontinuierlich gestaltet werden kann. Diese Verfahrensweise hat außerdem den Vorteil, daß sich stets nur geringe Volumina der Reaktionspartner im Reaktionsteil der Herstellungsanlage befinden und somit auch bei überschüssig angewandtem Acrylnitril keine Gefahrenmomente auftreten können. Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, daß man die Abspaltung des Formylrestes in der zweiten Reaktionsstufe im Gegensatz zur oben genannten Verfahrensweise auch in

Gegenwart verdünnter, 5 bis 25 gew.-%iger Natronlauge, insbesondere solcher mit einem Gehalt von 10 Gew.-%, bei Temperaturen von 25 bis 60° C, vorzugsweise von 35 bis 40° C, so steuern kann, daß man zu N-(ß-Cyanethyl)-anilin in guter Ausbeute kommt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat dabei den Vorteil, daß Verunreinigungen, wie sie bei der sauren Verseifung durch Hydrolyse der Nitrilgruppe stets in nachweisbarer Größenordnung mitentstehen, unerwarteterweise im Endprodukt nicht oder nur in Spuren auftreten. Außerdem erübrigt sich hier die Neutralisation der für die Katalyse der ersten Reaktionsstufe (Cyanethylierung) verwendeten Natronlauge, da für die Verseifung der Formylgruppe ohnehin weitere Natronlauge zugegeben wird. Die Ausbeute an ß-(Cyanethyl)-anilin beträgt über 90 % der Theorie, berechnet auf eingesetztes Formanilid.

Die Erfindung sei durch nachstehendes Beispiel erläutert, ohne dieselbe jedoch darauf beschränken zu wollen.

Ausführungsbeispiel

In einen Reaktor mit einem Fassungsvermögen von ca. 25 ml, ausgestattet mit einem Heizmantel, Rührer, Thermometer, Einfüllstutzen und Überlauf, werden mit Hilfe von Dosierpumpen innerhalb von 2,5 Stunden gleichzeitig 242 g (2 Mol) geschmolzenes Formanilid, 160 ml (ca. 128 g entsprechend 2,4 Mol) Acrylnitril und 104 ml einer etwa 20 %igen Natronlauge kontinuierlich eingespeist und dabei kräftig gerührt. Durch den Heizmantel wird 60° C warmes Wasser gepumpt; die Reaktionstemperatur stellt sich durch die freiwerdende Wärme auf ca. 63° C ein. Das kontinuierlich ablaufende Produkt wird über eine mit Glaskörpern gefüllte Kolonne geleitet und in einem Auffanggefäß gesammelt, wobei es sich in zwei Phasen scheidet. Das nach 2,5 Stunden angefallene Reaktionsprodukt wird mit 1200 ml 10 gew.-%iger Natronlauge versetzt und bei 40° C 8 Stunden kräftig gerührt, wobei sich das N-(ß-Cyanethyl)-anilin in fester Form abscheidet. Je nach Verwendungszweck kann dieses sofort abfiltriert werden oder man neutra-

lisiert erst mit Mineralsäure und isoliert danach das nach dem Abkühlen auskristallisierte Produkt durch Filtration. Man kann aber auch das erhaltene, neutralisierte Produkt über den Schmelzpunkt erwärmt in flüssiger Form von der wäßrigen Phase abtrennen.

Es resultieren 273 g N-(ß-Cyanethyl)-anilin vom Schmelzpunkt 50 bis 52° C, was einer Ausbeute von 93,5 % der Theorie, berechnet auf das eingesetzte Formanilid, entspricht.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Cyanethyl)-anilin aus Formanilid und Acrylnitril in Gegenwart von 5 bis 35 gew.-%iger Natronlauge bei Temperaturen von 20 bis 80° C, gekennzeichnet dadurch, daß in der ersten Stufe der Reaktion die Herstellung der Zwischenverbindung N-Formyl-N-(ß-cyanethyl)-anilin kontinuierlich gestaltet und in der zweiten Stufe die Abspaltung des Formylrestes mit 5 bis 20 gew.-%iger Natronlauge bei Temperaturen von 25 bis 60° C durchgeführt wird.