



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 120/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

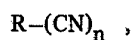
11

**638 778**

<p>21 Gesuchsnummer: 8614/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 14.08.1978</p> <p>30 Priorität(en): 18.08.1977 DE 2737210</p> <p>24 Patent erteilt: 14.10.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 14.10.1983</p>	<p>73 Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>72 Erfinder: Kurt Findeisen, Odenthal 2 (DE)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
---	---

**54 Verfahren zur Herstellung von Nitrilen.**

57 Nitrile der Formel



in der

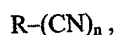
R für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der zusätzlich noch mit einem Benzolring anelliert sein kann  
und

n für 1 bis 6 steht,  
werden erhalten, indem man Carbonsäuren mit Chlorcyan und/oder Bromcyan bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C umsetzt.

Die hergestellten Nitrile sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthesen von Farbstoffen, wie Azofarbstoffen, Polyisocyanaten oder Polyamiden.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verfahren zur Herstellung von Nitrilen der Formel



in der

R für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der zusätzlich noch mit einem Benzolring anelliert sein kann und

n für 1 bis 6 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Carbonsäuren der Formel



in der

R und n die obengenannte Bedeutung haben, mit Chlorcyan und/oder Bromcyan bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbonsäure der Formel



in der

R für einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Cycloalkylrest mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen

oder einen gegebenenfalls substituierten Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen steht, der zusätzlich noch mit einem Benzolring anelliert sein kann und n für 1 bis 3 steht,

einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von inerten organischen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als inerte organische Lösungs- oder Verdünnungsmittel o-, m-, p-Xylole, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,5-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Tetramethylsulfon, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid einsetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittel das 1- bis 10fache, bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure, beträgt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart von Lewis-Säuren durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lewis-Säuren Zink-II-chlorid, Zinkcyanid, Eisen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Aluminiumchlorid, Bortrifluorid einsetzt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lewis-Säuren in Mengen von 0,001 bis 0,1 Mol einsetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlor- und/oder Bromcyan.

Für die Herstellung von Nitrilen sind eine Vielzahl von Methoden bekannt. So kann man beispielsweise zu Nitrilen gelangen durch HCN-Addition an C=C-Doppelbindungen, HCN-Addition an C=O-Doppelbindungen, HCN-Addition an C=N-Doppelbindungen, Umsetzung von Alkylmineralsäureestern mit Metallcyaniden, Kondensation von aromatischen Diazoniumsalzen mit Metallcyaniden (Sandmeyer-Reaktion), Kondensation von Cyanhalogenen mit Grignard-Verbindungen, Friedel-Crafts-Reaktionen von aromatischen Verbindungen mit Dicyan, Dehydrierung von Aminen, Abspaltung von Wasser aus Aldoximen, Abspaltung von Wasser aus Amidin, Einwirkung von Ferrocyanverbindungen bzw. Kupfercyanid bei erhöhten Temperaturen auf aromatische Halogenverbindungen, Umsetzung von Äthern mit HCN oder Cyaniden (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VIII, Seite 335-338).

Die Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren ist in der Literatur ebenfalls eingehend beschrieben (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd VIII, Seite 335-338).

Die Herstellung von Nitrilen durch Wasserabspaltung aus Carbonsäuren kann entweder mit chemischen Mitteln oder auf thermischem Wege erfolgen. Beide Wege sind mit einer Reihe von Nachteilen behaftet und haben in der präparativen Chemie wenig Verbreitung gefunden.

So gehen die Ammoniumsalze organischer Säuren mit wasserabspaltenden Mitteln (Phosphorpentoxid, Glycerin) zwar in einer heterogenen Reaktion in Nitril über, aber um gute Ausbeuten zu erzielen, ist es zweckmässig, zuerst das Amid zu synthetisieren (Comp. rend. 25, 383, [1847] und Ber. 19, 2459 [1886]).

Beim Schmelzen von Säuren mit Kaliumrhodanid oder Bleirhodanid erhält man zwar ebenfalls Nitrile, die besten Ausbeuten werden aber erhalten, wenn man statt der Säuren ihre Zinksalze verwendet. Diese Methode ist wegen der langwierigen Darstellung und Trocknung dieser Salze zeitraubend und daher unwirtschaftlich (J. Amer. Chem. Soc. 38, 2120 [1916]).

Höhermolekulare Fettsäuren oder Dicarbonsäuren gehen beim Erhitzen auf Temperaturen von 250 bis 310 °C mit Harnstoff oder Cyanursäure in Nitril über, die Ausbeuten sind aber gering. Sie schwanken zwischen 32 und 49% (Org. Synth. 25, 95 [1949]).

Aus J. Chem. Soc. 1946, 763 ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Nitrilen bekannt, das darauf beruht, dass die Umsetzung aromatischer Säuren mit Arylsulfoniden in Gegenwart von Phosphorpentachlorid oder durch Erwärmen auf Temperaturen über 200 °C durchgeführt wird. Beide Verfahrensvarianten liefern sehr unterschiedliche Ausbeuten (zwischen 11 und 83%). Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass pro Mol Nitril 1 Mol p-Toluolsulfonchlorid gebildet wird, wenn man das schwer zu handhabende Phosphorpentachlorid als Kondensationsmittel verwendet. Bei der Kondensation oberhalb 200 °C erhält man pro Mol Nitril ein Mol p-Toluolsulfonsäure und 1 Mol Ammoniumsalz der p-Toluolsulfonsäure.

Auch auf katalytischem Wege können aus organischen Säuren mit Ammoniak durch thermische Wasserabspaltung direkt Nitrile hergestellt werden. Die erforderlichen hohen Temperaturen von 300 bis 500 °C beschränken diese Methode jedoch auf thermisch besonders stabile Carbonsäuren und Nitrile (vgl. z. B. J. Amer. Chem. Soc. 38, 2128 [1916]).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Nitrilen ist in der US-PS 2 377 795 beschrieben worden. Aus niedermolekularen Nitrilen, die in einem grossen Überschuss eingesetzt

werden und in Gegenwart einer Säure bilden sich die den Säuren entsprechenden Nitrile. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Temperaturen und die Verwendung eines versilberten Autoklavs sowie die technisch nicht befriedigenden Ausbeuten und die Verwendung von niedrig siedenden Nitrilen, die erst synthetisiert werden müssen. Ausserdem scheint dieses Verfahren auf die Herstellung von Adipinsäuredinitril beschränkt zu sein.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Nitrilen der Formel



in der

R für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der zusätzlich noch mit einem Benzolring anelliert sein kann, und

n für 1 bis 6 steht, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Carbonsäuren der Formel



in der

R und n die oben genannte Bedeutung haben, mit Chlorcyan, und/oder Bromcyan bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C umsetzt.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren Carbonsäuren der Formel (II) mit n für 1 bis 3 eingesetzt.

Als Rest R der oben angeführten Formeln kommen insbesondere Alkylreste mit bis zu 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Methoxy-, Alkoxy-, Nitril-, Carbmethoxy-, Carbäthoxy-Gruppen substituiert sein können. Zum Beispiel seien folgende gegebenenfalls substituierte Alkylreste genannt: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Äthylhexyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, 3-Chlorpropyl-, Pivaloyl-, Oleyl-, Cyanmethyl-, 3-Brompropyl-, ω-Methoxy-hexyl-, ω-Äthoxyhexyl-, ω-Carbomethoxy-butyl-, ω-Carbäthoxybutyl-.

Weiterhin kann der Rest R insbesondere für Cycloalkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, die durch Chlor, Brom, Methoxy-, Äthoxy-, Nitril-, Carbmethoxy-, Carbäthoxy-, Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropyl-Gruppen substituiert sein können, stehen, oder auch für gegebenenfalls mit Chlor, Brom, Nitro, Methoxy-, Äthoxy-, Nitril-, Carbmethoxy-, Carbäthoxy-, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl-Gruppen substituierte Arylreste mit bis zu 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien als gegebenenfalls substituierte Cycloalkylreste genannt:

2-Methyl-cyclohexyl-, 4-Äthyl-cyclohexyl-2-chlorcyclohexyl-, 4-Carbomethoxycyclohexyl-, als gegebenenfalls substituierte Arylreste: o-, m-, p-Chlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl-, 3,4-Dichlorphenyl-, 4-Chlor-3-nitrophenyl-, 2-Chlor-4-nitrophenyl-, 2-Chlor-5-nitrophenyl-, 3,4- und 3,5-Dinitrophenyl-, o-, m-, p-Tolyl-, 3-Methyl-4-nitrophenyl-, 4-tert.-Butylphenyl-, 4-Carbomethoxyphenyl-, o-, m-, p-Bromphenyl-, 4-Carboäthoxyphenyl-.

Als gegebenenfalls mit Methyl-, Äthyl-, Chlor-, Brom-, Nitro-, Carbmethoxy-, Carbäthoxy-, Nitril substituierten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, insbesondere mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen, der zusätzlich noch mit einem Benzolring anelliert

sein kann, seien genannt: 2,4,6-Trioxypyrimidyl-, 2,4,6-Trichloro-pyrimidyl-, Dichloro-chinoxaliny-, Thiophenyl- sowie die Phthalsäureanhydrid- und Hexahydrophthalsäureanhydrid-Reste.

5 Bevorzugt werden die folgenden Carbonsäuren der Formel (II) in das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzt:

Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, 2-Äthylhexancarbonsäure, Dodecansäure, Tetradecansäure, Hexadecansäure, Octadecansäure, 3-Chlorpropansäure, Pivalinsäure, 10-Undecansäure, Ölsäure, Sorbinsäure, Cyanessigsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Cyclohexancarbonsäure, 3-Cyclohexen-1-carbonsäure, Benzoesäure, o,m,p-Chlorbenzoesäure, Dichlorbenzoesäure, o,m,p-Nitrobenzoesäure, 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure, 2-Chlor-5-nitro-benzoesäure, 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure, 3,4- und 3,5-Dinitrobenzoesäure, Phenylessigsäure, o-, m-, p-Tolylsäure, 3-Methyl-4-nitrobenzoesäure, 4-tert.-Butylbenzoesäure, Naphthalincarbonsäure, 4'-Nitro-bis-phenyl-4-carbonsäure, Isophthalsäure, 4-Chlorisophthalsäure, 5-Nitroisophthalsäure, Terephthalsäure, Nitroterephthalsäure, Chlorterephthalsäure, Dichlorterephthalsäure, Trimesinsäure, Anissäure, 3-Nitroanissäure, 4,4'-Oxybisbenzoesäure, 2,4'-Carbonylbisbenzoesäure, 3-Chloranthrachinoncarbon-säure und 4,4'-Carbonylbisbenzoesäure.

25 Besonders bevorzugt sind dabei die genannten aromatischen Carbonsäuren.

Die Umsetzung der Carbonsäuren der Formel (II) mit Chlor- und/oder Bromcyan, bevorzugt mit Chlorcyan, kann in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erfolgen. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel können alle inerten organischen Lösungsmittel verwendet werden, die weder mit den Carbonsäuren noch mit dem Halogencyan eine chemische Reaktion eingehen. Solche Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind beispielsweise o,m,p-Xylole, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzole, die 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5-, 1,3,5-Trichlorbenzole, Nitrobenzol, Tetramethylensulfon, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann auch das Endprodukt, das Carbonsäurenitril, in vielen Fällen mit Erfolg eingesetzt werden. Die Lösungs- oder Verdünnungsmittel können alleine oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Die Menge der zugesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittel beträgt im allgemeinen das 1- bis 10fache, bevorzugt das 1- bis 5fache, bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure.

Die Reaktionstemperatur kann in einem grösseren Bereich variiert werden. Man arbeitet bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300 °C, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 150 °C. Die Reaktanden Carbonsäure und Halogencyan werden im allgemeinen im Verhältnis von etwa 1:1 umgesetzt. Für die Reaktion ist dabei ohne Belang, wenn das Halogencyan im Überschuss eingesetzt wird.

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Bei Verwendung von niedrig siedenden, aliphatischen Carbonsäuren ist zur Erreichung der Reaktionstemperatur ein leichter Überdruck günstig. Der Reaktionsdruck beträgt dabei im allgemeinen etwa 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Torr.

Durch Zusatz von katalytischen Mengen Lewis-Säuren (etwa 0,001 bis 0,1 Mol, bevorzugt 0,01 bis 0,05 Mol) kann die Umsetzung beschleunigt werden. Als geeignete Lewis-Säuren können beispielsweise genannt werden: Zink-II-chlorid, Zinkcyanid, Eisen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Aluminiumchlorid, Bortrifluorid.

65 Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können Nitrile der Formel (I) in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten erhalten werden. Ausser Chlorwasserstoff und Kohlendioxid werden keine Nebenprodukte gebildet. Von besonderer tech-

nischer Bedeutung ist die allgemeine Anwendbarkeit des erfindungsgemässen Verfahrens. Es ist nicht auf bestimmte Carbonsäuren beschränkt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bietet keine Probleme, da die Reaktionsprodukte in vielen Fällen so rein anfallen, dass eine Reinigungsoperation entfällt.

Weiterhin ist von Vorteil, dass die Ausgangsprodukte, nämlich die Carbonsäuren sowie Chlor- und Bromcyan, technisch leicht zugänglich sind. Soweit die Produkte nicht in grösseren Mengen zur Verfügung stehen, können sie leicht nach bekannten Methoden synthetisiert werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Nitrile sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthesen von Farbstoffen, wie Azofarbstoffen, Polyisocyanaten oder Polyamiden (Polyurethanes, Chemistry and Technology, Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I + II, 1962).

Das erfindungsgemässe Verfahren sei anhand der nachfolgenden Beispiele illustriert, ohne es jedoch auf die Beispiele einzuschränken.

#### Beispiel 1

In einem Dreihalskolben werden 122 g Benzoesäure (1 Mol) auf 180–200 °C erwärmt und nach Zugabe von 1 g Zinkchlorid 61 g (51 ml) Chlorcyan (anstelle von Chlorcyan kann auch Bromcyan verwendet werden) innerhalb von 60 Minuten zugetropft. Es setzt eine zügige CO<sub>2</sub>- und HCl-Entwicklung ein. Das Chlorcyan wird durch intensive Kühlung von den Gasen getrennt und tropft in das Reaktionsgefäss zurück. Nachdem das Chlorcyan verbraucht ist, wird destilliert. Ausbeute: 95 g Benzonitril (92% der Theorie), Kp.<sub>15</sub>: 76–78 °C.

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die folgenden Säuren mit Chlorcyan in ihre Nitrile überführt:

#### Nitrile

p-Methyl-benzoesäure (89% der Theorie, Kp.<sub>11</sub>: 91 °C)  
o-Nitrobenzoesäure (85% der Theorie, Fp.: 108–109 °C)

#### Beispiel 2

144,2 g 2-Äthylhexansäure (1 Mol) werden in 100 g 2-Äthylhexansäurenitril gelöst, mit 1 g Zinkcyanid versetzt und auf 190–210 °C erwärmt. Innerhalb von 3 Stunden werden 123 g Chlorcyan (2 Mol) zugetropft. Nach dem Zutropfen wird 15 Minuten bei der Reaktionstemperatur nachgerührt, anschliessend im Vakuum destilliert. Ausbeute: 110 g 2-Äthylhexansäurenitril (88% der Theorie), Kp.<sub>10</sub>: 71–73 °C. 100 g 2-Äthylhexansäurenitril werden unverändert zurückgewonnen.

#### Beispiel 3

201 g 6-Chloro-3-nitrobenzoesäure (1 Mol) werden geschmolzen und auf 170–190 °C erwärmt und zügig tropfenweise mit 92 g Chlorcyan (1,5 Mol) versetzt. Nach ca. 40 Minuten ist die Umsetzung beendet, es findet keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr statt. Das Reaktionsprodukt wird an der Ölpumpe destilliert. Ausbeute: 175 g 6-Chloro-3-nitrobenzonitril (96% der Theorie), Kp.: 160–163 °C/3 Torr.

#### Beispiel 4

146 g Adipinsäure (1 Mol) werden in 200 ml Tetramethylensulfon gelöst und in Gegenwart von 1 g Eisen-III-chlorid bei ca. 200 °C tropfenweise mit 215 g Chlorcyan (3,5 Mol) versetzt. Nach vier Stunden ist die Umsetzung beendet.

Man lässt erkalten, giesst das Reaktionsgemisch in Wasser, trennt die ölige Phase ab, trocknet über Natriumsulfat und destilliert nach dem Abfiltrieren. Ausbeute: 91 g Adipinsäuredinitril (84% der Theorie), Kp.: 179–183 °C bei 20 Torr.

#### Beispiel 5

83 g Isophthalsäure (0,5 Mol) werden in 200 ml Tetramethylensulfon gegeben und auf 210–220 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur tropft man 61,5 g Chlorcyan (1 Mol) innerhalb von drei Stunden zu, rührt 15 Minuten nach, filtriert, lässt erkalten, giesst die Mischung in Wasser und filtriert das ausgefallene Reaktionsprodukt ab. Ausbeute: 58 g Isophthalsäuredinitril (91% der Theorie), Fp.: 162 °C (aus Essigester).

#### Beispiel 6

Wie in Beispiel 5 beschrieben, werden die folgenden Säuren mit Chlorcyan in die Di- bzw. Trinitrile überführt:

#### Dinitrile

Terephthalsäure (95%, Fp.: 223 °C)  
5-Nitroisophthalsäure (98%, Fp.: 190 °C)  
4-Chloroisophthalsäure (96%, Fp.: 149 °C)  
2-Chloro-terephthalsäure (98%, Fp.: 156 °C)

#### Trinitril

Benzoltricarbonsäure-(1,3,5) (98%, Fp.: 254 °C)

#### Beispiel 7

128 g Cyclohexancarbonsäure (1 Mol) werden auf 180–200 °C erwärmt, mit 1 g Aluminiumchlorid versetzt und innerhalb von drei Stunden 123 g Chlorcyan (2 Mol) zugetropft. Nachdem die CO<sub>2</sub>- und HCl-Entwicklung beendet ist, wird destilliert.

Ausbeute: 94 g Cyclohexylnitril (86% der Theorie), Kp.: 68–70 °C bei 12 Torr.