



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 121/43



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

628 325

⑳ Gesuchsnummer: 15433/76

㉔ Anmeldungsdatum: 08.12.1976

㉔ Priorität(en): 11.12.1975 DE 2555769

㉔ Patent erteilt: 26.02.1982

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 26.02.1982

㉔ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

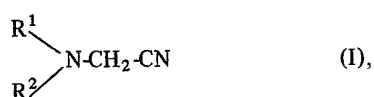
㉔ Erfinder:
Dr. Harry Distler, Bobenheim (DE)
Dr. Helmut Schlecht, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
Dr. Erwin Hartert, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

㉔ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen.**

⑤⑦ N-Alkylglycinnitrile der Formel I werden durch Umsetzung des entsprechenden primären oder sekundären Amins mit Formaldehyd und Blausäure bei 40° bis 80°C in Gegenwart von Wasser während 0,1 bis 4 Stunden hergestellt. Die Konzentration der Blausäure beträgt während der Reaktion nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch. R₁ und R₂ in Formel I haben die im Patentanspruch angegebene Bedeutung.

Das Verfahren liefert auf einfachem und wirtschaftlichem Weg N-Alkylglycinnitrile in guter Ausbeute und Reinheit.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen der Formel



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R² darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, durch Umsetzung von Formaldehyd mit Aminen und Cyanverbindungen, indem man N-Alkylamine der Formel



worin R¹ und R² die vorgenannte Bedeutung haben, mit Formaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Wasser während 0,1 bis 4 Stunden umgesetzt, wobei die Konzentration der Blausäure während der Reaktion nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 40 bis 80°C durchführt.

2. Verwendung der N-Alkylglycinnitrile der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, zur Herstellung entsprechender Carbonsäuresalze, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen der Formel I verseift.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen durch Umsetzung von N-Alkylaminen mit Formaldehyd und Blausäure unter bestimmten Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur, Reaktionszeit und Blausäurekonzentration.

Es ist aus dem deutschen Reichspatent 656 350 bekannt, dass man Glykolsäurenitril mit einem Überschuss an Methylamin in wässriger Lösung unter Druck zu Sarcosinnitril umsetzen kann. Um gute Ausbeuten an Sarcosinnitril zu erzielen, wird ein Überschuss bis zu 10 Molen Methylamin pro Mol Oxyacetonitril empfohlen (DRP 656 350). Bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen entsteht in beträchtlichen Mengen das schwer zu entfernende Nitril der Methylidglykolamidsäure.

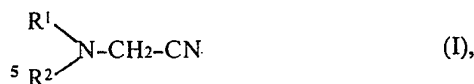
Ein anderer Weg zur Darstellung von N-alkylsubstituierten Glycinnitrilen geht von Formaldehyd in Gegenwart von Natriumbisulfitverbindungen aus und setzt den Aldehyd mit Natriumcyanid und aliphatischen Aminen um. Die Arbeitsweise mit Natriumcyanid und Natriumbisulfit bietet für eine technische Durchführung Umweltprobleme durch die Bildung von Alkalisalzen, die Restcyanide enthalten können, als Nebenprodukte. Es ist auch bekannt, die verwendeten Amine in Form von Salzen, z.B. Chloriden, einzusetzen (Jean Mathieu und Jean Weil-Raynal, Formation of C-C-Bonds, Vol. I, Seiten 442 bis 446 [Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973]).

Alle diese Verfahren sind mit Bezug auf einfache und wirtschaftliche Arbeitsweise, gute Ausbeute an Endstoff und leichte Aufarbeitung, gerade auch bezüglich Umweltschutz und Abwasserreinigung, unbefriedigend.

Aus der CH-PS 619 926 ist ein Verfahren zur Herstellung

2

von N-Alkylglycinnitrilen der Formel



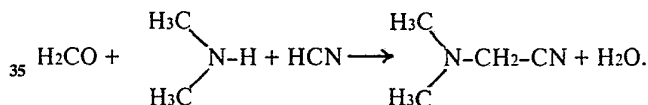
worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R² darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, durch Umsetzung von Formaldehyd mit Aminen und Cyanverbindungen, indem man N-Alkylamine der Formel



worin R¹ und R² die vorgenannte Bedeutung haben, mit Formaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Wasser während 0,1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 40°C umgesetzt, wobei die Konzentration der Blausäure während der Reaktion nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt, bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass sich dieses Verfahren weiter ausgestalten lässt, wenn die Umsetzung bei einer Temperatur von 40 bis 80°C durchgeführt wird.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Dimethylamin durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Vergleich zu den bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege N-Alkylglycinnitrile in besserer Ausbeute und Reinheit. Das Verfahren ist vergleichsweise gerade für den Betrieb im grosstechnischen Masstab und für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet, bietet keine wesentlichen Abwässerfragen und ist umweltfreundlicher. Nebenprodukte, z.B. Nitrile von Alkyldiglykolamidsäuren oder Methylolamine infolge der Anwesenheit von Formaldehyd, treten nicht in wesentlichem Masse auf. Alle diese vorteilhaften Eigenschaften sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend.

Formaldehyd kann in flüssiger Form oder als Gas, im allgemeinen in Form seiner wässrigen, zweckmässig von 10- bis 50-, vorzugsweise von 30- bis 40-gewichtsprozentigen Lösung verwendet werden. Blausäure kommt als Gas oder zweckmässig in flüssiger Form oder in wässriger Lösung in Betracht. Das Ausgangsamin II kann allein oder zweckmässig in Lösung, vorzugsweise in wässriger Lösung verwendet werden; zweckmässig sind 40- bis 60-gewichtsprozentige Lösungen. Man kann die drei Ausgangsstoffe in stöchiometrischer Menge oder jede der Komponenten jeweils im Überschuss umsetzen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol Amin und/oder von 0,01 bis 0,1 Mol Blausäure je Mol Formaldehyd (berechnet 100%). Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlen-

stoffatomen bedeuten, R² darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen, Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen z.B. als Ausgangsstoffe II in Betracht: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Pentyl-(2)-, Pentyl-(3)-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Tridecyl-, n-Octadecyl-, Oleyl-, 2-Äthylhexyl-, 2,2,6-Trimethyl-n-pentyl-, 2-Äthylpentyl-, 3-Äthylpentyl-, 2,3-Dimethyl-n-butyl-, 2,2-dimethyl-n-butyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 2,2,4-Trimethylpentyl-, 2-Methylheptyl-, 3-Methylheptyl-, 4-Methylheptyl-, 3-Äthylhexyl-, 2,2-Dimethylhexyl-, 2,3-Dimethylhexyl-, 2,4-Dimethylhexyl-, 2,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 2-Methyl-3-äthylpentyl-, 3-Methyl-3-äthylpentyl-, 2,2,3-Trimethylpentyl-, 2,2,4-Trimethylpentyl-, 2,3,3-Trimethylpentyl-, 2,3,4-Trimethylpentyl-, 2,2,3,3-Tetramethylbutyl-amin; Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-, Di-(pentyl)-, Di-(pentyl)-(2)-, Di-(pentyl)-(3)-, Di-(n-hexyl)-, Di-(n-heptyl)-, Di-(n-octyl)-, Di-(n-nonyl)-, Di-(n-decyl)-, Di-(2-äthylhexyl)-, Di-(2,2,6-trimethyl-n-pentyl)-, Di-(2-äthylpentyl)-, Di-(3-äthylpentyl)-, Di-(2,3-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2,2-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2-methylpentyl)-, Di-(3-methylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2-methylheptyl)-, Di-(3-methylheptyl)-, Di-(4-methylheptyl)-, Di-(3-äthylhexyl)-, Di-(2,2-dimethylhexyl)-, Di-(2,3-dimethylhexyl)-, Di-(2,4-dimethylhexyl)-, Di-(2,5-dimethylhexyl)-, Di-(3,3-dimethylhexyl)-, Di-(3,4-dimethylhexyl)-, Di-(2-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(3-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(2,2,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)-amin; entsprechende Amine mit 2 vorgenannten, aber unterschiedlichen Resten, z.B. Methyläthylamin.

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 40 bis 80°C, in der Regel von oberhalb 40 bis 80°C, vorzugsweise von 45 bis 75°C, insbesondere von 50 bis 70°C, mit Druck oder vorzugsweise drucklos, diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt. Man verwendet Wasser, zweckmässig in Gestalt von wässriger Formaldehydlösung und/oder Aminlösungen, daneben bildet sich bei der Reaktion selbst Wasser; insgesamt kommt eine Gesamtmenge von 1 bis 6, vorzugsweise von 3 bis 4 Mol Wasser, bezogen auf Formaldehyd, in Betracht. Blausäure wird dem Ausgangsgemisch vor und während der Reaktion in einer solchen Menge zugegeben, dass die Konzentration während der Reaktion nicht mehr als 0,1, vorzugsweise von 0,01 bis 0,1, insbesondere von 0,05 bis 0,1 Gewichtsprozent Blausäure, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt. Die Reaktionszeit (im kontinuierlichen Betrieb Verweilzeit) beträgt 0,1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden. Bevorzugt verwendet man Wasser allein als Lösungsmittel, gegebenenfalls auch unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische Lösungsmittel. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Benzol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methyl-naphthalin; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, α -Pinen, Pinan, Nonan, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktsintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petroläther, Dekalin, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; und entsprechende Gemische. Zweckmässig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 40 bis 10 000 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 50 bis 1500 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Formaldehyd, Wasser, Blausäure und Ausgangsamin II, gegebenenfalls zusammen mit einem organischen Lösungsmittel, wird während der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur gehalten. Man gibt Anteile der Blausäure ins Ausgangsgemisch und während der Reaktion in Portionen bzw. kontinuierlich so zu, dass die vorgenannte Blausäurekonzentration während der gesamten Reaktionszeit eingehalten wird. Die laufende Messung der Blausäurekonzentration erfolgt zweckmässig über eine Silber-Kalomelektrode. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Destillation oder Extraktion mit z.B. Cyclohexan und Destillation des Lösungsmittels, isoliert.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Endstoff ohne Abtrennung im Reaktionsgemisch direkt der Verseifung zugeführt. Die Verseifung des Endstoffs I erfolgt nach bekannten Methoden, in der Regel in alkalischem Medium, vorzugsweise in wässrigen Lösungen von Erdalkali- oder Alkali-hydroxiden oder zweckmässig Alkalisalzen wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, -bicarbonat, -acetat, -formiat. Bevorzugt sind Natron- und Kalilauge. Man verwendet z.B. 30- bis 40-gewichtsprozentige Gemische des Endstoffs in solchen Lösungen und verseift zweckmässig bei einem pH von 9 bis 14 und bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, insbesondere von 45 bis 115°C, während 2 bis 30 Stunden. Beispielsweise gibt man Alkali, Alkalisalze bzw. wässrige Lösungen dieser Stoffe zu dem Gemisch und verseift den Endstoff I im Gemisch in vorgenannter Weise. Vorteilhaft verwendet man 1 bis 2 Äquivalente Alkali bzw. Alkalisalz bei der Verseifung, bezogen auf den isolierten Endstoff I, und 1 bis 6 Äquivalente Alkali bzw. Alkalisalz, bezogen auf den nicht isolierten, im Reaktionsgemisch in vorgenannter Weise enthaltenen Endstoff I. In einer vorteilhaften Arbeitsweise durchläuft das Reaktionsgemisch verschiedene, vorzugsweise 2 oder 3, Verseifungsstufen steigender Temperatur, z.B. die Rührkessel einer Rührkesselskade. Bevorzugt sind bei einer zweistufigen Verseifung Temperaturen von 55 bis 110°C und eine Verweilzeit von 3 bis 20 Stunden in der ersten Stufe (erster Rührkessel), Temperaturen von 45 bis 70°C und eine Verweilzeit von 3 bis 10 Stunden in der zweiten Stufe (zweiter Rührkessel); bei einer dreistufigen Verseifung Temperaturen von 55 bis 60°C und eine Verweilzeit von 2 bis 3 Stunden in der ersten Stufe, Temperaturen von 90 bis 95°C und eine Verweilzeit von 6 bis 8 Stunden in der zweiten Stufe, Temperaturen von 110 bis 115°C und eine Verweilzeit von 6 bis 8 Stunden in der dritten Stufe. Durch diese stufenweise Verseifung werden überraschend Verfärbungen und Ausbeuterverschlechterung vermieden. Aus dem Verseifungsgemisch wird dann das Salz des dem Endstoff I entsprechenden N-Alkylglycins in üblicher Weise, z.B. durch Eindampfen, isoliert.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen N-Alkylglycinnitrile sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Fungiciden, Bactericiden, Textilhilfsmitteln, Hilfsmitteln auf dem Gebiet der Zahnkosmetika, der Gasreinigung und der Hydrophobierung. Bezüglich der Verwendung wird auf die vorgenannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8, Seiten 212 und 213, verwiesen. Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

a) In einen Rührkessel werden bei 72°C stündlich 200 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wässrigen Formaldehydlösung, 54 Teile flüssige Blausäure und 214 Teile einer 42-gewichtsprozentigen Dimethylaminlösung langsam zuge-

geben, wobei während der Reaktion die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Dann wird das Reaktionsgemisch destilliert. Man erhält stündlich 330 Teile (98% der Theorie) N-Dimethylglycinnitril vom Kp₄₁ 63°C, $n_D^{20} = 1,4107$.

b) Die Reaktion wird analog Beispiel 1a) durchgeführt, der Endstoff I aber nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Nach einer Verweilzeit von 2 Stunden fließen stündlich 464 Teile des Reaktionsgemisches in den Verseifungskessel, in den stündlich 378 Teile Kalilauge (30-gewichtsprozentig) bei 50 bis 55°C zugegeben werden. Nach einer Verweilzeit von 2½ Stunden wird die Verseifungslösung im ersten Kessel mit Kühler und Abgaseinrichtung einer Kaskade auf 90 bis 95°C erwärmt. Nach einer Verweilzeit von 8 Stunden wird die Verseifungslösung in einen zweiten Verseifungskessel mit Kühler gebracht, wo eine Temperatur von 110 bis 115°C aufrechterhalten wird. Gleichzeitig werden 200 Teile Wasser und 550 Teile Dampf (170°C) stündlich eingebracht. Über eine beheizte Kolonne mit aufstiegenderem Rückflusskühler werden stündlich 34 Teile gasförmiges Ammoniak und 1000 Teile einer 3-gewichtsprozentigen Ammoniaklösung abgeführt. Man erhält stündlich 558 Teile einer 42-gewichtsprozentigen, wässrigen, farblosen Lösung des Dimethylglycinaliumsalses.

Beispiel 2

a) In einem Rührkessel werden analog Beispiel 1 bei 52°C stündlich 40 Teile 30-gewichtsprozentiger Formaldehyd, 108 Teile flüssige Blausäure und 458 Teile 40-gewichtsprozentige Methylaminlösung zugegeben, wobei im Reaktionsraum die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent nicht überschritten wird. Nach einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch in einen Reaktor geführt, dessen Temperatur bei 52°C liegt. Hier sinkt die Cyanidkonzentration unter 500 ppm, bezogen auf das Gesamtgemisch. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,04 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 966 Teile eines Reaktionsgemisches, aus dem man stündlich durch azeotrope Entwässerung mit Toluol 270 Teile (96,4% der Theorie) N-Methylglycinnitril vom Kp₂₀ = 65°C erhält.

b) Die Reaktion wird analog Beispiel 2a) durchgeführt, der Endstoff I aber nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Nach einer mittleren Verweilzeit von einer Stunde

fließen analog Beispiel 1 stündlich 966 Teile Reaktionsgemisch in einen Verseifungskessel, wo stündlich 200 Teile Wasser und 548 Teile 30-gewichtsprozentige Natronlauge bei 45°C eingebracht werden. Nach einer Verweilzeit von 2½ Stunden kommt die Verseifungslösung in einen anderen Verseifungskessel, dessen Temperatur bei 10°C liegt. Nach einer mittleren Verweilzeit von 4 Stunden fließt das Gemisch in einen Nachreaktor, wo es bei einer Verweilzeit von 3 Stunden bei 110°C ausreagiert. Bei gleichzeitigem Abdampfen von Ammoniak, Methylamin und Wasser erhält man stündlich 1034 Teile einer 38-gewichtsprozentigen Sarcosinnatriumlösung von der Dichte 1,2.

Beispiel 3

In einen Rührkessel werden wie in Beispiel 1 bei 60°C stündlich 292 Teile Diäthylamin, 108 Teile Blausäure und 400 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wässrigen Formaldehydlösung zugegeben, wobei während der Reaktion die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 800 Teile Austrag, der sich in zwei Phasen trennt. Man gibt unter Rühren 30 Teile Natriumbicarbonat dazu und trennt die organische Phase ab. Dann wird das Reaktionsgemisch destilliert. Man erhält 440 Teile N-Diäthylaminoacetonitril (98% der Theorie) vom Kp₅₉ 90°C. $n_D^{20} = 1,4260$.

Beispiel 4

In einem Rührkessel werden wie in Beispiel 1 beschrieben bei 55°C stündlich 796 Teile n-Tridecylamin, 108 Teile Blausäure und 400 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wässrigen Formaldehydlösung zugegeben, wobei die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 1304 Teile Reaktionsgemisch, das sich in zwei Phasen trennt. Man erhält analog Beispiel 1 945 Teile (99% der Theorie) N-n-Tridecylglycinnitril als schwach gelbliches Öl. $n_D^{20} = 1,4565$.

Beispiel 5

Analog Beispiel 4 werden 1135 Teile Oleylamin umgesetzt. Man erhält 1264 Teile N-Oleyl glycinnitril als gelbes Öl. $n_D^{20} = 1,4669$.