



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 121/407



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

619 927

⑳① Gesuchsnummer: 11714/76

㉔② Anmeldungsdatum: 15.09.1976

㉔③ Priorität(en): 18.09.1975 DE 2541640

㉔④ Patent erteilt: 31.10.1980

㉔⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1980

㉔⑦③ Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

㉔⑦② Erfinder:
Dr. Hans-Martin Weitz, Bad Dürkheim (DE)
Dr. Rolf Fischer, Heidelberg (DE)

㉔⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

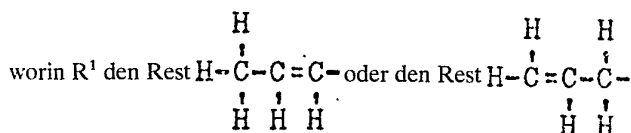
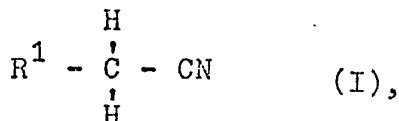
⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 5-Cyanvaleriansäure und ihren Estern.**

⑤⑦ 5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester werden durch Umsetzung von Pentennitril mit Kohlenmonoxyd und einer Verbindung der Formel R^2-OH bei mindestens $140^{\circ}C$ und 100 bar in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen, einen 5- oder 6-gliedrigen, stickstoffhaltigen Ring enthaltenden heterocyclischen Verbindungen hergestellt. R^2 hat die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von verschiedenen Substanzen, insbesondere von Caprolactam.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von 5-Cyanvaleriansäure und ihren Estern durch Umsetzung von Alkenylnitrilen mit Kohlenmonoxid und hydroxylhaltigen Verbindungen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pentennitrile der Formel I



bedeutet, mit Kohlenmonoxid und die Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen der Formel II



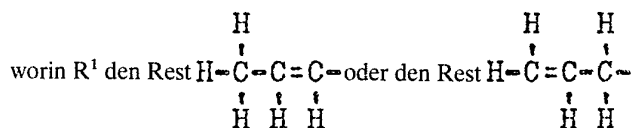
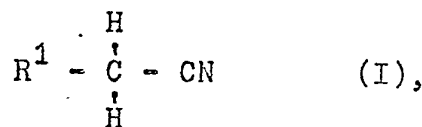
in der R² einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder ein Wasserstoffatom bezeichnet, bei einer Temperatur von mindestens 140° C und einem Druck von mindestens 100 bar in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen, einen 5- oder 6gliedrigen, stickstoffhaltigen Ring enthaltenden heterocyclischen Verbindungen umgesetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Cyanvaleriansäure und ihren Estern durch Umsetzung von Pentennitrilen mit Wasser oder Alkoholen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Metallcarbonylen und heterocyclischen Verbindungen bei erhöhter Temperatur unter Druck.

Es ist aus Bull. of the Chem. Soc. of Japan, Band 40 (1967), Seiten 135 bis 144 bekannt, dass sich Acrylnitril mit Kohlenmonoxid und Methanol in Gegenwart von Kobaltcarbonyl, Pyridin und Wasserstoff im wesentlichen zu α -Cyanpropionsäuremethylestern umsetzen lässt. Nach der Lehre dieser Veröffentlichung müssen Temperaturen von 84 bis 124° C verwendet werden. Die Anwesenheit einer gewissen Menge von Wasserstoff ist für die Durchführung der Reaktion notwendig. Es wird gezeigt, dass ein Gemisch von α - und β -Cyanpropionat im Verhältnis 1 : 1 dann erzielt wird, wenn kein Zusatz von Pyridin erfolgt. Nur im Falle dieser Gemische wird überhaupt eine vergleichsweise grössere Menge der β -Komponente erzielt, in Anwesenheit von Pyridin bleibt die β -Komponente stets ein Nebenprodukt. Nach den Angaben der Versuchsbedingungen erhöht sich das Verhältnis der α -Komponente zur β -Komponente umso stärker, je höher der Druck ist; Drücke von 60 bis 190 kg/cm² werden genannt. Wird der Wasserstoffpartialdruck erhöht, nimmt das Verhältnis der α -Komponente zur β -Komponente ab.

Es ist aus den Annalen der Chemie, Band 596 (1955), Seite 127, bekannt, dass man durch Erhitzen von 5-Valerolacton und Natriumcyanid 5-Cyanvaleriansäure und aus ihr durch Umsetzung mit Alkoholen die entsprechenden Ester erhalten kann. Das Verfahren ist bezüglich einfachem, sicherem und wirtschaftlichem Betrieb sowie Ausbeute und Reinheit des Endstoffs unbefriedigend.

Es wird nun gefunden, dass man 5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester durch Umsetzung von Alkenylnitrilen mit Kohlenmonoxid und hydroxylhaltigen Verbindungen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen Verbindungen vorteilhaft erhält, wenn man Pentennitrile der Formel I



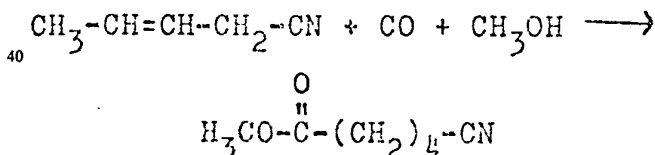
bedeutet, mit Kohlenmonoxid und die Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen der Formel II



in der R² einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest oder ein Wasserstoffatom bezeichnet, bei einer Temperatur von mindestens 140° C und einem Druck von mindestens 100 bar in Gegenwart von Metallcarbonylen und basischen, einen 5- oder 6gliedrigen, stickstoffhaltigen Ring enthaltenden heterocyclischen Verbindungen umgesetzt.

Weiterhin wurde gefunden, dass man das Verfahren vorteilhaft ausführt, wenn die Umsetzung ohne Zusatz von Wasserstoff durchgeführt wird.

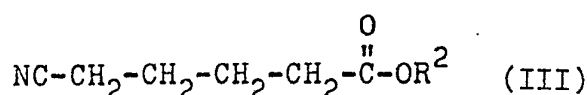
Die Reaktion kann für den Fall der Verwendung von 3-Pentennitril und Methanol durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Hinblick auf den Stand der Technik liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege 5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester in besserer Ausbeute und Reinheit, insbesondere im grosstechnischen Massstab. Toxische, betrieblich schwierig zu handhabende Stoffe wie Natriumcyanid werden vermieden; das Verfahren ist umweltfreundlicher. Eine besondere Veresterungsoperation wird eingespart. Alle diese vorteilhaften Ergebnisse sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Man hätte stattdessen eine erhebliche Ausbeute an 2-Methyl-4-cyanbuttersäure bzw. 2-Methyl-4-cyanbuttersäuremethylester sowie die Bildung von Carbonsäureamiden und Carbonsäureestern bzw. zumindest Gemische zahlreicher Komponenten als Endstoffe erwarten müssen.

Das zur Herstellung von 5-Cyanvaleriansäure oder ihren Estern vorzugsweise verwendete 3-Pentennitril lässt sich durch Addition von Blausäure an Butadien, beispielsweise in Gegenwart von nickelhaltigen Komplexverbindungen oder Kupfer(I)chlorid nach den in den DT-OS 2 009 470 und 2 344 767 und der DT-AS 1 593 277 beschriebenen Verfahrensweisen darstellen. Als Ausgangsstoffe für die Carbonylierung lassen sich auch 4-Pentennitril oder Gemische der genannten Pentennitrile, die zusätzlich auch 2-Pentennitril enthalten können, verwenden.

Bevorzugte Alkohole II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe der Formel III



sind solche, in deren Formeln R^2 einen gegebenenfalls mit 1 oder 2 Hydroxylgruppen substituierten Alkylrest mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest oder ein Wasserstoffatom bedeutet. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z. B. Alkylgruppen, Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxylgruppen substituiert sein.

Es kommen z. B. als Alkohole II in Betracht: Methanol, Isopropanol, Äthanol, Dodecanol, n-Propanol, tert.-Butanol, Nonanol, sek.-Butanol, n-Hexanol, n-Butanol, iso-Butanol, 2-Äthylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Äthylenglykol, Methylglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Propandiol-1,2, Neopentylglykol, 2,4-Pentylenglykol, 2,3-Butylenglykol, Hexandiol-1,6, Cyclopentanol, Cycloheptanol, Phenyläthylalkohol, n-Pentanol, Phenylpropanol, Phenol, Cyclooctanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 4-Methylphenol, 2-Methoxyphenol, 3-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol, 2,3-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,3-Dimethoxyphenol, 3,4-Dimethoxyphenol, 3,5-Dimethoxyphenol, 2-Äthylphenol, 3-Äthylphenol, 4-Äthylphenol, 2,3-Diäthylphenol, 3,4-Diäthylphenol, 2,6-Diäthylphenol, 3,5-Diäthylphenol, 2-Äthoxyphenol, 3-Äthoxyphenol, 4-Äthoxyphenol, 2-n-Propylphenol, 3-n-Propylphenol, 4-n-Propylphenol, 2,3-Di-n-propylphenol, 3,4-Di-n-propylphenol, 2,6-Di-n-propylphenol, 3,5-Di-n-propylphenol, 2-Isopropylphenol, 3-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 2-Butylphenol, 3-Butylphenol, 4-Butylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 3-tert.-Butylphenol, 4-Isobutylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 3-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,3-Diäthoxyphenol, 3,4-Diäthoxyphenol, 2,6-Diäthoxyphenol, 3,5-Diäthoxyphenol.

Wasser oder die Alkohole II können in stöchiometrischer Menge oder in einem Überschuss, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 bis 10 Mol Wasser oder Alkohol II je Mol Pentennitril I umgesetzt werden. Es kommen ebenfalls Gemische von Wasser und Alkoholen in Frage.

Verwendet man überschüssigen Ausgangsstoff I im Falle von Polyhydroxyalkoholen, so werden entsprechende Di- bzw. Polyester der 5-Cyanvaleriansäure gebildet. Der für die Umsetzung notwendige Alkohol oder Wasser können gleichzeitig auch als Lösungsmittel verwendet werden, wobei die Alkoholmenge vorteilhaft 10 bis 50 Mole Wasser oder Alkohol II pro Mol Ausgangsstoff I beträgt. Gegebenenfalls können auch unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische Lösungsmittel verwendet werden wie aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methyl-naphthalin; Äther, z. B. Äthylpropyläther, Methyl-tert.-butyläther, n-Butyläthyläther, Di-n-butyläther, Diisobutyläther, Diisopropyläther, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethyläther, Diäthyläther, Äthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol, β , β' -Dichlordiäthyläther; Ketone wie Methyläthylketon, Aceton, Diisopropylketon, Diäthylketon, Acetophenon, Cyclohexanon; und entsprechende Gemische, gegebenenfalls auch mit Wasser. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 1 bis 15 Mol, vorzugsweise von 2 bis 10 Mol, bezogen auf 1 Mol Ausgangsstoff I. Die Reaktion wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 140 bis 300°C, vorzugsweise von 140 bis 250°C, insbesondere von 150 bis

200°C, unter Druck, in der Regel von 100 bis 700, vorteilhaft von 160 bis 300, insbesondere von 200 bis 300 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Setzt man bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C um, so erfolgt eine

5 Reaktion mit wesentlich schlechteren Ausbeuten an Endstoff.

Kohlenmonoxid kommt in stöchiometrischer Menge oder im Überschuss, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 50, insbesondere von 20 bis 30 Mol Kohlenmonoxid je Mol Ausgangsstoff I in Betracht. In der Regel führt man das Verfahren 10 vorteilhaft ohne Zusatz von Wasserstoff oder in wasserstofffreiem Reaktionsmedium aus; kleinere Wasserstoffmengen, die durch die Reaktionskomponenten, z. B. durch Kohlenmonoxid, eingeschleppt oder während der Reaktion, z. B. aus Kohlenmonoxid und Wasser, gebildet werden, können anwesend sein.

Die Umsetzung wird in Gegenwart von basischen, einen 5- oder 6gliedrigen, stickstoffhaltigen Ring enthaltenden heterocyclischen Verbindungen durchgeführt. Bevorzugt sind als heterocyclische Verbindungen unsubstituierte oder durch Alkylgruppen, Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen substituierte 5- oder 6gliedrige heterocyclische Ringe, an die jeweils noch ein oder 2 aromatische, gegebenenfalls mit vorgenannten Substituenten substituierte Kerne anelliert sein können; unter den anellierten Verbindun- 25 gen sind solche mit nur einem anellierten Kern bevorzugt. Bevorzugte heterocyclische Ringe tragen insbesondere nur ein Stickstoffatom als Heteroatom, können aber noch ein weiteres Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom enthalten, und enthalten ausserdem 2 oder 3 Doppelbindungen. Es kommen Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise von 0,1 bis 1 Mol heterocyclische Verbindung je Mol Ausgangsstoff I in Betracht.

Bevorzugt sind beispielsweise Chinolin, Isochinolin, Imidazol, 1-Methylimidazol, 1-Propylimidazol, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, 2,4-Dimethylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, und insbesondere 35 Pyridin; es kommen aber auch Pyrrolidin, Δ^1 -Pyrrolin, Δ^2 -Pyrrolin, Δ^3 -Pyrrolin, α -Pyrrolenin, β -Pyrrolenin, Pyrrol, Isooxazol, Oxazol, Pyrazol, Pyrazolin, Pyrazolidin, Imidazolidin, 3-Imidazolin, 2,3,4,5-Tetrahydropyridin, Pyridazin, Pyrimidin, 40 Pyrazin, Piperazin, Indolin, Indol, 2-H-Indol, Indolenin, Isoindolin, Isoindol, Indolizidin, Indolizin, Benzoxazol, Indazol, Benzimidazol, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, Cinnolin, Chinanzolin, Chinoxalin, Phthalazin, Carbazol, Acridin, Phenoxazin, Phenazin, 4-Methoxypyridin, 2-Methylbenzoxazol, 2-Methylchinolin, 4-Methylimidazol, 1-Methylindol, 2-Methylindol, 3-Methylindol, 3-Methylisochinolin, 2-Methylpiperazin, 2-Methylpyrazin, 3-Methylpyrrol, 2-Methylpyrrol, 2-Äthylpyridin in Betracht.

Als Metallocarbonyle kommen reine Carbonyle, Carbonyle, 50 deren Kohlenmonoxid teilweise durch neutrale oder geladene Liganden substituiert ist, und Carbonylwasserstoffe in Frage, zweckmässig solche des Iridiums, Eisens, Nickels, Rutheniums, Rhodiums und insbesondere bevorzugt solche des Kobalts. Bezüglich der Herstellung der Carbonyle wird auf Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 12, Seiten 312 bis 324, verwiesen. Ebenfalls kommen anstelle vorgenannter Carbonyle die entsprechenden Metalle oder Metallverbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen solche Carbonyle bilden können, in Betracht. Als Metallverbindung können 60 zweckmässig die Halogenide, insbesondere Jodide und Chloride, Acetale, Oxide, Sulfate vorgenannter Metalle, z. B. Kobaltacetat-tetrahydrat, verwendet werden. Substituenten der substituierten Carbonyle sind z. B. Trialkylverbindungen, Triarylverbindungen und Trihalogenide des Phosphors, Amine, Isonitrile, Cyanidionen; Halogene, z. B. in Gestalt von Carbonylhalogeniden wie Chloriden oder Jodiden. Zweckmässig verwendet man 0,005 bis 0,1, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 Mol Carbonylverbindung je Mol Ausgangsstoff I.

Es kommen z. B. als Metallcarbonyl und Derivate von Metallcarbonylen in Betracht: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$; $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$, $\text{IR}(\text{CO})_2\text{Br}_2$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{HRh}(\text{CO})_4$; bevorzugt Dikobaltoctacarbonyl $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch aus den Ausgangsstoffen I und II, Kohlenmonoxid, der Base und dem Metallcarbonyl, gegebenenfalls zusammen mit einem Lösungsmittel, wird bei der Reaktionstemperatur und dem Reaktionsdruck während 1 bis 20 Stunden gehalten. Vorteilhaft wird man in einem mit Stickstoff oder Argon gefüllten Reaktor ein Gemisch aus Pentennitril I, Wasser oder Alkohol II, Base und Metallcarbonyl in einem geeigneten Lösungsmittel vorlegen. Nach dem Aufpressen von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur wird die Temperatur bis auf die Reaktionstemperatur gesteigert. Dann wird gegebenenfalls Kohlenmonoxid nachgepresst, um den Reaktionsdruck zu erreichen. Die Umsetzung wird nun zweckmässig 1 bis 20 Stunden unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt, dann wird das Gemisch abgekühlt und entspannt. Der Endstoff wird nun aus dem Gemisch in üblicher Weise, z. B. durch fraktionierte Destillation, isoliert. Je nach ihrem Siedepunkt bleibt die heterocyclische Verbindung entweder im Destillationsrückstand oder destilliert ab. Kobaltcarbonyl verbleibt bei der Destillation im Rückstand, der sich, gegebenenfalls nach Zugabe von Base, ohne wesentliche Ausbeuteminderung für weitere Carbonylierungen verwenden lässt.

5-Cyanvaleriansäure und ihre Ester sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Fasern, insbesondere Polyamidfasern, und Kunststoffen. Durch Hydrierung zu 6-Aminocapronsäure bzw. 6-Aminocapronsäureestern und Abspaltung des Wassers oder Alkohols erhält man Caprolactam. Bezüglich der Verwendung wird auf die genannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 9, Seiten 96 bis 114 verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

Ein mit Argon gefüllter Schüttelautoklav wird mit einem Gemisch aus 8,1 Teilen 3-Pentennitril, 1,4 Teilen Dikobaltoctacarbonyl, 2,6 Teilen Pyridin, 8 Teilen Methanol und 30 Teilen Tetrahydrofuran beschickt. Der Druck wird durch Aufpressen von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur auf 140 bar gebracht. Der Autoklav wird zunächst auf 160°C erhitzt; dann wird der Druck durch Aufpressen von Kohlenmonoxid auf 200 bar eingestellt und das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang unter diesen Bedingungen geschüttelt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wird filtriert. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches werden 9,9 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester erhalten (70,1% d. Th.); Siedepunkt 118 bis 120°C/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4322$.

Beispiel 2

Setzt man analog Beispiel 1 mit 11,5 Teilen Äthanol anstelle von Methanol um, so erhält man 10,6 Teile 5-Cyanvaleriansäureäthylester (68,3% d. Th.) vom Siedepunkt 126 bis 129°C/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4340$.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 setzt man ein Gemisch aus 8,1 Teilen 2-Pentennitril, 1,4 Teilen Dikobaltoctacarbonyl, 2,6 Teilen Pyridin, 8 Teilen Methanol und 30 Teilen Aceton um. Der Druck wird durch Aufpressen von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur auf 200 bar gebracht. Man erhitzt den Autoklaven auf 160°C, erhöht den Druck durch

Aufpressen von weiterem Kohlenmonoxid auf 300 bar und schüttelt zwei Stunden lang unter diesen Bedingungen. Durch fraktionierte Destillation des Autoklavenaustrages erhält man 10,6 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (75,1% d. Th.); Siedepunkt 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 4

Ersetzt man in Beispiel 1 Dikobaltoctacarbonyl durch 2 Teile Kobaltacetat-tetrahydrat und arbeitet unter den gleichen Reaktionsbedingungen, so erhält man 9,1 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (64,5% d. Th.); Siedepunkt 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 5

Arbeitet man analog Beispiel 1 ohne Aceton und anstelle von 8 Teilen Methanol mit 50 Teilen bei 170°C und 300 bar Druck, so erhält man 7,8 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (55,3% d. Th.); Siedepunkt 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 6

In Beispiel 1 wird das Aceton durch 30 Teile Toluol ersetzt. Der Druck wird durch Aufpressen von Kohlenmonoxid zunächst bei Raumtemperatur auf 200 bar gebracht, dann wird auf 140°C erhitzt. Der Druck wird nun durch Aufpressen von Kohlenmonoxid auf 300 bar erhöht und das Reaktionsgemisch 20 Stunden lang unter diesen Bedingungen geschüttelt. Man erhält analog Beispiel 1 8,4 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (59,5% d. Th.) vom Kp 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 7

Arbeitet man analog Beispiel 4, aber bei 200°C, so erhält man 4,7 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (33,3% d. Th.) vom Kp 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 8

Arbeitet man analog Beispiel 1 mit 0,35 Teilen Dikobaltoctacarbonyl anstelle von 1,4 Teilen und 60 Teilen Dimethoxyäthan anstelle von 30 Teilen Tetrahydrofuran, so erhält man 8,4 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (59,5% d. Th.) vom Kp 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 9

Man arbeitet analog Beispiel 1, aber in 60 Teilen Aceton anstelle von 30 Teilen Tetrahydrofuran und bringt den Druck durch Aufpressen von Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur zunächst auf 400 bar. Dann erhitzt man auf 160°C und erhöht den Druck durch Aufpressen von Kohlenmonoxid auf 600 bar. Nach 4 Stunden Verweilzeit unter diesen Bedingungen erhält man analog Beispiel 1 6,5 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (46% d. Th.) vom Kp 122 bis 124°C/11 Torr.

Beispiel 10

Man ersetzt in der in Beispiel 1 angegebenen Umsetzung Pyridin durch 4,1 Teile Isochinolin und arbeitet unter den angegebenen Bedingungen. Man erhält 6,4 Teile (45,3% d. Th.) 5-Cyanvaleriansäuremethylester. Siedepunkt 119 bis 121°C/10 Torr.

Beispiel 11

Ersetzt man bei der im Beispiel 1 angegebenen Umsetzung Pyridin durch 3,1 Teile 4-Methylpyridin und arbeitet unter den angegebenen Bedingungen, so erhält man 8,1 Teile 5-Cyanvaleriansäuremethylester (57,4% d. Th.); Siedepunkt 118 bis 121°C/10 Torr.

Beispiel 12

Man ersetzt in Beispiel 3 4-Pentennitril durch gleiche Teile 3-Pentennitril und Methanol durch 32,6 Teile 2-Äthylhexanol.

Der Druck wird durch Aufpressen von Kohlenmonoxid auf 200 bar gebracht. Man erhitzt auf 160° C, erhöht den Druck durch Aufpressen von weiterem Kohlenmonoxid auf 260 bar und schüttelt 4 Stunden lang unter diesen Bedingungen. Nach der Destillation erhält man 11,7 Teile 5-Cyanvaleriansäure-2-äthyl-hexylester (48,9% d. Th.); Siedepunkt 136 bis 140° C/1 Torr, $n_D^{20} = 1,4470$.

Beispiel 13

Man ersetzt im Beispiel 3 4-Pentennitril durch gleiche Teile 3-Pentennitril und Methanol durch 25 Teile Cyclohexanol, erhitzt auf 160° C und schüttelt 4 Stunden bei einem Enddruck von 260 bar. Man erhält 9,9 Teile 5-Cyanvaleriansäurecyclohexylester (47,3% d. Th.) vom $K_{p0,5 \text{ Torr}}$ 124,5 bis 125,5° C, $n_D^{20} = 1,4598$.

Beispiel 14

Zu dem im Beispiel 1 beschriebenen Ausgangsgemisch setzt man 0,9 Teile Wasser hinzu und arbeitet unter den gleichen Bedingungen. Man erhält analog Beispiel 1 8,1 Teile

5-Cyanvaleriansäuremethylester (57,4% d. Th.) vom K_p 122 bis 124° C/11 Torr.

Beispiel 15

5 Setzt man analog Beispiel 1 mit 18 Teilen Isopropanol anstelle von Methanol um, so erhält man 11 Teile 5-Cyanvaleriansäure-isopropylester (65% d. Th.); Siedepunkt 138 bis 140° C/15 Torr, $n_D^{20} = 1,4300$.

Beispiel 16

10 In dem in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsansatz wird Methanol durch 4,5 Teile Wasser ersetzt. Die Carbonylierung wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Durch das nach dem Abkühlen und Entspannen erhaltene Reaktionsgemisch wird Luft geleitet. Nach dem Abziehen der bei 50° C flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer unter Vakuum wird der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ver-
15 einigten Ätherextrakte werden fraktioniert destilliert. Man
20 erhält 7,8 Teile 5-Cyanvaleriansäure (61,4% d. Th.); Siedepunkt 129 bis 133° C/0,7 bis 0,8 Torr.