



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 649 075 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 07 C 85/04
C 07 C 87/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	6991/79	㉗ Inhaber:	Lederle Piperacillin, Inc., Carolina/PR (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	27.07.1979		
㉓ Priorität(en):	14.06.1979 US 048337	㉘ Erfinder:	Bernady, Karel Francis, Belle Mead/NJ (US) Mogolesko, Paul David, Belle Mead/NJ (US)
㉔ Patent erteilt:	30.04.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.04.1985	㉙ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

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

⑤⑦ Beschrieben werden zwei Verfahren zur Herstellung von N-(C₃-C₆-Alkyl)äthylendiaminen durch N-Alkylierung von Äthylendiamin mittels eines C₃-C₆-Alkylhalogenids bei einem Molverhältnis von 1 bis 20 : 1 und einer Temperatur von -10°C bis 120°C; die Reaktion wird entweder in Anwesenheit von bis zu 50 Gew.-% Wasser (Anspruch 1) oder unter wasserfreien Bedingungen (Anspruch 7) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch der Alkylierung wird mit einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise n-Heptan, versetzt und das nicht umgesetzte Äthylendiamin durch azeotrope Destillation entfernt. Erhalten wird ein wasserfreies N-Alkyläthylendiamin, welches von Äthylendiamin frei ist. Diese Verbindungen sind brauchbar als Zwischenstufen für die Reinigung von Penicillinen. N-Alkyläthylendiamine sind ferner brauchbar zur Herstellung von Penicillinen und Cephalosporinen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyläthylen-diaminen mit einer Alkylgruppe von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass man Äthylendiamin (EDA) mit einem Alkylhalogenid mit einer Alkylgruppe von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in einem Molverhältnis von EDA zum Alkylhalogenid von 1 bis 20:1 bei einer Temperatur im Bereich von -10°C bis 120°C in Anwesenheit von bis zu 50 Gew.% Wasser umsetzt und das gebildete Reaktionsgemisch durch Kontaktierung mit einer wässrigen Lösung von 1 bis 2 Mol-Äquivalenten eines anorganischen Alkalisierungsmittels, bezogen auf das Alkylhalogenid neutralisiert, sodann das anorganische Halogenid und die wässrige Schicht von der neutralisierten organischen Schicht abtrennt und die organische Schicht mit 0,02 bis 100 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der organischen Schicht, eines Kohlenwasserstofflösungsmittels versetzt und nachfolgend das gesamte EDA und Wasser vom erhaltenen Gemisch azeotrop fraktioniert abdestilliert und schliesslich das zurückbleibende Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert unter Entfernung des restlichen Kohlenwasserstofflösungsmittels und unter Gewinnung des N-Alkyläthyldiamins.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und das Alkylhalogenid in einem Mol-Verhältnis von EDA zum Alkylhalogenid von 2 bis 5:1 bei einer Temperatur von 25 bis 50°C in Anwesenheit von bis zu 30 Gew.% Wasser umsetzt und das gebildete Reaktionsgemisch durch Kontaktierung mit einer wässrigen Natriumhydroxidlösung neutralisiert und 0,02 bis 20 Gew.% des Kohlenwasserstofflösungsmittels zu der organischen Schicht gibt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstofflösungsmittel n-Heptan einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die zusätzlichen Stufen

(a) der Rückgewinnung von wässrigem EDA aus dem azeotropen Destillat und Rückführung desselben in die Stufe der Umsetzung mit dem Alkylhalogenid und

(b) der Rückgewinnung des Kohlenwasserstofflösungsmittels aus dem Vorlauf der Destillation des N-Alkyläthyldiamins und Rückführung zum Destillationsgemisch.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die zusätzlichen Stufen der Kontaktierung der wässrigen Schicht mit 10 bis 100 Gew.% des Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht der organischen Schicht; Abtrennung der extrahierten wässrigen Schicht und Zusatz des Kohlenwasserstoffextraktes zur organischen Schicht vor Durchführung der azeotropen fraktionierten Destillation.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkylhalogenid ein Alkylchlorid einsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung von N-Alkyläthyldiaminen mit einer Alkylgruppe von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) ein Alkylhalogenid mit einer Alkylgruppe von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und Äthylendiamin (EDA) in einem Molverhältnis von EDA zum Alkylhalogenid von 1 bis 20:1 bei einer Temperatur von -10°C bis 120°C unter wasserfreien Bedingungen und unter Bildung eines Alkylierungsreaktionsgemisches umsetzt;

(b) das Alkylierungsgemisch mit 0,02 bis 30 Gew.% eines Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches versetzt;

(c) das EDA und das Kohlenwasserstofflösungsmittel azeotrop fraktioniert abdestilliert unter Entfernung des EDA;

(d) das erhaltene Gemisch durch Kontaktierung mit mindestens 0,9 Mol-Äquivalenten eines geeigneten Alkalisierungsmittels pro Mol des Alkylhalogenids neutralisiert unter Bildung einer Aufschlammung eines Alkalihalogenidniederschlags;

(e) worauf man den Alkalihalogenidniederschlag von der Aufschlammung abtrennt und die gebildete Mutterlauge gewinnt;

(f) das abgetrennte Alkalihalogenid mit dem Kohlenwasserstofflösungsmittel wäscht;

(g) die Mutterlauge der Stufe (e) mit der Kohlenwasserstoffwaschflüssigkeit der Stufe (f) vereinigt und die erhaltene Gesamtmenge azeotrop fraktioniert destilliert unter Entfernung des gesamten Wassers und des restlichen EDA vom gebildeten Reaktionsgemisch und

(h) das zurückbleibende Gemisch unter Entfernung des restlichen Kohlenwasserstofflösungsmittels und unter Gewinnung des N-Alkyläthyldiamins fraktioniert destilliert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kohlenwasserstofflösungsmittel n-Heptan einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Stufe (a) bei einer Temperatur von 25 bis 75°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Stufe (a) bei einem Molverhältnis von EDA zum Alkylhalogenid von 2 bis 5:1 durchführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (b) 0,02 bis 1,0% des Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches, einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7, 9, 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (d) als Alkalisierungsmittel eine etwa 50%ige wässrige Natriumhydroxidlösung einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkylhalogenid ein Alkylchlorid einsetzt.

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von N-Alkyläthyldiaminen, wobei die Alkylgruppe 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

Gemäss der Erfindung wird ein $\text{C}_3\text{--C}_6$ -Alkylhalogenid bei einer Temperatur von -10°C bis 120°C mit Äthylendiamin (EDA) bei einem Molverhältnis von EDA zum Alkylhalogenid von 1–20:1 unter Bildung eines das N-Alkyläthyldiamin enthaltenden Gemisches umgesetzt. Die Umsetzung wird entweder in Anwesenheit von bis zu 50 Gew.% Wasser (Anspruch 1) oder unter wasserfreien Bedingungen (Anspruch 7) durchgeführt.

Im ersten Fall wird das Reaktionsgemisch sodann mit einem wässrigen anorganischen Alkalisierungsmittel (1 bis 2 Mol-Äquivalente, bezogen auf das Alkylhalogenid) kontaktiert unter Bildung eines Gemisches, das aus einem anorganischen Halogenid, einer wässrigen Phase und einer organischen Phase besteht. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 0,02 bis 100 Gew.% eines Kohlenwasserstoffs versetzt und die erhaltene Mischung wird azeotrop fraktioniert destilliert unter Entfernung des gesamten Wassers und des nichtumgesetzten EDA. Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wird sodann fraktioniert destilliert unter Entfernung des restlichen Kohlenwasserstoffs und unter Rückgewinnung des N-Alkyläthyldiamins, welches in einer Reinheit von mehr als 99% in bevorzugten Fällen erhalten werden kann.

Bei dem ersten Verfahren wird die Umsetzung zwischen dem Alkylhalogenid und dem EDA vorzugsweise bei 25–50°C in Anwesenheit von 0–30 Gew.% Wasser und bei einem Molverhältnis von EDA zu Alkylhalogenid von 2–5:1 durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird sodann mit wässriger Natriumhydroxidlösung kontaktiert und die organische Schicht wird mit 0,02 bis 20 Gew.% des Kohlenwasserstoffs verdünnt, bevor man die Destillation durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch zusätzliche Stufen modifiziert werden, und zwar durch (1) Rückgewinnung des wässrigen EDA aus dem azeotropen Destillat und Rückführung desselben, (2) Rückgewinnung und Rückführung des Kohlenwasserstoffs und (3) Kontaktierung der abgetrennten alkalisierten wässrigen Schicht mit 10 bis 100 Gew.% des Kohlenwasserstoffs bezogen auf das Gewicht der organischen Schicht, Abtrennung der extrahierten wässrigen Schicht und Verdünnung der organischen Schicht mit dem Kohlenwasserstoff-Extrakt vor Durchführung der azeotropen fraktionierten Destillation.

Das Verfahren hat gegenüber den herkömmlichen Verfahren den Vorteil, dass (1) das Endprodukt eine Reinheit von mehr als etwa 99% aufweist und (2) hohe Ausbeute bei hoher Produktivität erzielt werden.

Gemäss einem zweiten Verfahren wird das N-Alkyläthylendiamin wie folgt hergestellt. Es wird (a) Alkylhalogenid und EDA bei einem Mol-Verhältnis von EDA zu Alkylhalogenid von 1–20:1 bei einer Temperatur von –10°C bis 120°C unter wasserfreien Bedingungen umgesetzt, wobei man ein Alkylierungsreaktionsgemisch erhält, worauf man (b) dieses mit 0,02–30 Gew.% eines Kohlenwasserstoffs, bezogen auf das Gewicht des Alkylierungs-Reaktionsgemisches, versetzt und (c) eine Mischung von EDA und dem Kohlenwasserstoff fraktioniert abdestilliert unter Entfernung des EDA vom erhaltenen Reaktionsgemisch, worauf man (d) das erhaltene Reaktionsgemisch durch Kontaktierung mit mindestens 0,9 Mol-Äquivalenten eines geeigneten Alkalisierungsmittels pro Mol des Alkylhalogenids neutralisiert unter Bildung einer Aufschlammung eines Alkalihalogenid-Niederschlags; worauf man (e) das Alkalihalogenid von der Aufschlammung abtrennt und die gebildete Mutterlauge abtrennt und (f) das abgetrennte Alkalihalogenid mit dem Kohlenwasserstoff wäscht und (g) die vereinigte Menge der Mutterlauge der Stufe (e) und der abgetrennten Kohlenwasserstoff-Waschflüssigkeit der Stufe (f) azeotrop fraktioniert destilliert unter Entfernung der gesamten Wassermenge und des restlichen EDA aus dem erhaltenen Gemisch, worauf man (h) das erhaltene Reaktionsgemisch zur Entfernung des restlichen Kohlenwasserstoffs fraktioniert destilliert und das N-Alkyläthylendiamin zurückgewinnt.

EDA wird entweder in Form einer wasserfreien Flüssigkeit oder in wasserhaltiger Form eingesetzt und in einem Reaktionsgefäß unter Rühren mit einem Alkylhalogenid, vorzugsweise einem Alkylchlorid vermischt, wobei man das Reaktionsgemisch auf einer Temperatur von –10°C bis 120°C hält (vorzugsweise auf 25 bis 50°C), und zwar über eine Zeitdauer von 5 bis 15 h (vorzugsweise 7–9 h), wobei das Mol-Verhältnis von EDA zu Alkylhalogenid 1 bis 20:1 (vorzugsweise 2 bis 5:1) beträgt. Man erhält dabei ein Reaktionsgemisch mit einem Gehalt von 0 bis 50 Gew.% Wasser (vorzugsweise 0 bis 30%). Geeignete Alkylhalogenide sind Propylchlorid, Isopropylchlorid, Butylchlorid, Pentylchlorid, 1-Hexylchlorid und 3-Hexylchlorid. Die Gesamtverweilzeit im Reaktionsgefäß hängt ab von der angewendeten Temperatur, wobei kürzere Verweilzeiten bei höheren Temperaturen gewählt werden.

Die Reaktionsmischung wird heftig mit einer wässrigen Lösung eines Alkalisierungsmittels in Berührung gebracht unter Bildung eines Gemisches, welches aus einer organi-

schen Schicht, einer wässrigen Schicht und einem Alkalihalogenid besteht. Man wendet eine genügende Menge des Alkalisierungsmittels an, so dass der pH der wässrigen Schicht nicht unter etwa 7, vorzugsweise nicht unter etwa 8 gelangt und eine wässrige Schicht gebildet wird. Geeignete Alkalisierungsmittel sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, welche entweder alleine oder im Gemisch eingesetzt werden können. Als bevorzugtes Alkalisierungsmittel verwendet man etwa eine 50%ige wässrige Natriumhydroxidlösung.

Die organische Schicht wird vom Alkalihalogenid und der wässrigen Schicht abgetrennt, und zwar durch Phasentrennung oder dadurch, dass man das Alkalihalogenid zunächst durch Filtrieren oder Zentrifugieren abtrennt und dann erst eine Phasentrennung durchführt. Die organische Schicht enthält N-Alkyläthylendiamin, nicht umgesetztes EDA und höhere Alkylierungsprodukte, wie N,N'-Dialkyläthylendiamin, N,N-Dialkyläthylendiamin, N,N,N'-Trialkyläthylendiamin und N,N,N',N'-Tetraalkyläthylendiamin. Die organische Schicht wird sodann mit etwa 0,02–100 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,02–20 Gew.% eines geeigneten Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht der organischen Schicht verdünnt.

Vorzugsweise wird die abgetrennte wässrige Schicht mit etwa 10 bis 100 Gew.% und vorzugsweise etwa 10 bis 20 Gew.% des geeigneten Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht der organischen Schicht extrahiert, worauf man das Zweiphasen-Gemisch absitzen lässt. Die extrahierte wässrige Schicht wird sodann abgetrennt und der Kohlenwasserstofflösungsmittel-extrakt wird verwendet, um die zuvor erwähnte organische Schicht zu verdünnen.

Der Ausdruck «geeignetes Kohlenwasserstofflösungsmittel» betrifft ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, welches ein Azeotrop mit Wasser und/oder mit EDA bildet, und zwar unterhalb des Siedepunktes der als Produkt gebildeten N-Alkyläthylendiamins. Nach der Kondensation des Azeotrops sollen Wasser und/oder EDA vom Kohlenwasserstoff abtrennbar sein ohne Einschluss beträchtlicher Mengen N-Alkyläthylendiamin. Geeignete Kohlenwasserstofflösungsmittel sind n-Heptan, Isooctan, Cyclohexan, n-Hexan, Methylcyclohexan, n-Pentan oder dgl. n-Heptan ist das bevorzugte Kohlenwasserstofflösungsmittel.

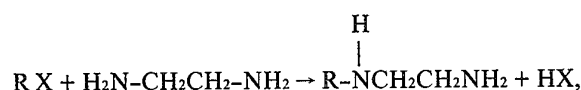
Die verdünnte organische Schicht wird sodann zum Sieden erhitzt und über eine Destillationssäule azeotrop fraktioniert destilliert, wobei restliches EDA und Wasser übergehen. Man lässt das Destillat absitzen, wobei sich eine untere EDA-Wasser-Schicht abscheiden kann. Diese wird zum Alkylierungsgefäß zurückgeführt. Die obere Kohlenwasserstoffschicht kann zur Destillationskolonne zurückgeführt werden bis man wasserfreies und von EDA freies N-Alkyläthylendiamin erhält oder die obere Kohlenwasserstoffschicht kann in einem Gefäß für die Extraktion der ursprünglichen wässrigen Schicht überführt werden.

Das zurückbleibende von EDA freie Reaktionsgemisch, welches N-Alkyläthylendiamin, höher alkylierte Äthylendiamine und das Kohlenwasserstofflösungsmittel enthält, wird nun fraktioniert destilliert, wobei man eine Fraktionierkolonne mit einer genügenden Anzahl theoretischer Böden verwendet. Dabei wird das Kohlenwasserstofflösungsmittel vom N-Alkyläthylendiamin abgetrennt. Man kann z.B. eine Kolonne mit 15 theoretischen Böden und als Lösungsmittel n-Heptan einsetzen. Sodann destilliert das n-Heptan als Vorlauf bei etwa 98 bis 100°C ab. Das als Vorlauf gewonnene Kohlenwasserstofflösungsmittel kann zu anderen Stufen des Verfahrens zurückgeführt werden, z.B. zur Stufe der Verdünnung der organischen Schicht, zur Stufe der azeotropen Destillation des EDA und des Wassers vom Reaktionsgemisch oder zur Stufe der Extraktion der wässrigen Schicht.

Nach Entfernung des Kohlenwasserstofflösungsmittels als

Vorlauf wird die Destillation fortgesetzt, wobei man N-Alkyläthylendiamin mit einer Reinheit von mehr als 99% in einer Ausbeute von mehr als 60% bezogen auf das eingesetzte Alkylhalogenid erhält. Das angewendete Verfahren kann auch zur Entfernung von Wasser und/oder EDA vom N-Alkyläthylendiamin verwendet werden. Hierzu wird eine geeignete Menge des Kohlenwasserstofflösungsmittels zugesetzt, worauf man eine azeotrop fraktionierte Destillation durchführt. Dabei wird Wasser oder EDA oder Wasser und EDA abdestilliert und der Rückstand wird fraktioniert destilliert, wobei zunächst das überschüssige Kohlenwasserstofflösungsmittel übergeht. Man erhält ein wasserfreies und von EDA freies N-Alkyläthylendiamin. Es muss betont werden, dass das beschriebene Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden kann, wenn man geeignete Reaktionsgefäße verwendet, z.B. kontinuierliche Durchflussreaktoren, Trenn-gefäße, Destillationskolonnen usw.

Bei einer abgewandelten Ausführungsform wird Äthylendiamin in Form einer wasserfreien Flüssigkeit mit einem Alkylhalogenid gemäss nachfolgender Formel umgesetzt:



wobei X ein Halogenatom bedeutet, z.B. Chlor, Brom oder Jod, und vorzugsweise Chlor. Die Reaktion wird unter Rühren des Reaktionsgemisches in einem geeigneten Reaktionsgefäß bei etwa -10°C bis etwa 120°C und vorzugsweise bei etwa 25 bis 75°C im Verlauf einer Zeitdauer von etwa 1 bis 24 h, vorzugsweise etwa 2 bis 6 h, durchgeführt. Das Mol-Verhältnis von EDA zum Alkylhalogenid beträgt etwa 1–20:1 und vorzugsweise etwa 2–5:1. Die Gesamtverweilzeit im Reaktionsgefäß hängt ab von der angewendeten Temperatur, wobei kürzere Verweilzeiten bei höheren Temperaturen gewählt werden.

Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit etwa 0,02–30 Gew.% und vorzugsweise etwa 0,5–1,0 Gew.% eines geeigneten Kohlenwasserstofflösungsmittels, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemisches verdünnt. Der Ausdruck «geeignetes Kohlenwasserstofflösungsmittel» hat die oben angegebene Bedeutung. Das verdünnte Reaktionsgemisch wird sodann zum Sieden erhitzt und über eine Destillationskolonne azeotrop fraktioniert destilliert, wobei restliches EDA übergeht. Gegebenenfalls kann das EDA-Destillat gewonnen und zurückgeführt werden. Geeignete Kohlenwasserstofflösungsmittel sind n-Heptan, Isooctan, Cyclohexan, n-Hexan, Methylcyclohexan, n-Pentan oder dgl. Bevorzugt ist n-Heptan.

Das Reaktionsgemisch wird sodann neutralisiert durch Kontaktierung mit mindestens 0,9 Mol-Äquivalenten eines geeigneten Alkalisierungsmittels, pro Mol Alkylhalogenid. Der Ausdruck «geeignetes Alkalisierungsmittel» bezeichnet Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, entweder jeweils alleine oder im Gemisch. Als bevorzugtes Alkalisierungsmittel verwendet man eine 50%ige wässrige Natriumhydroxidlösung.

Der gebildete Alkalihalogenid-Niederschlag wird von der erhaltenen Aufschlammung auf herkömmliche Weise abgetrennt, z.B. durch Zentrifugieren oder Filtrieren und danach mit dem zuvor erwähnten Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise mit n-Heptan, gewaschen. Die Kohlenwasserstofflösungsmittel-Waschflüssigkeiten werden abgetrennt. Sie werden mit der Mutterlauge vereinigt, welche erhalten wurde durch Abtrennung des Alkalihalogenid-Niederschlags von der Aufschlammung, die gebildet wurde durch Zugabe des Alkalisierungsmittels zum Reaktionsgemisch. Die vereinigten Flüssigkeiten werden sodann azeotrop fraktioniert

destilliert, und zwar bei Atmosphärendruck über eine gepackte Säule. Dabei wird vorzugsweise das Heptan-Destillat zur Säule zurückgeführt bis das Rückstandsmaterial im wesentlichen frei von EDA und Wasser ist.

Das gebildete, im wesentlichen von EDA freie Reaktionsgemisch, welches N-Alkyläthylendiamin und höher alkylierte Äthylendiamine sowie das Kohlenwasserstofflösungsmittel enthält, wird sodann fraktioniert destilliert, wobei man eine Fraktioniersäule mit einer ausreichenden Anzahl theoretischer Böden verwendet, um das Kohlenwasserstofflösungsmittel vom gebildeten N-Alkyläthylendiamin abzutrennen. Man kann z.B. eine Säule mit 15 theoretischen Böden verwenden, wobei n-Heptan als Vorlauf bei etwa 98 bis 100°C destilliert. Das als Vorlauf erhaltene Kohlenwasserstofflösungsmittel kann zu anderen Stufen des Verfahrens zurückgeführt werden, z.B. zur Stufe der Verdünnung des Reaktionsgemisches oder zur Stufe der azeotropen Destillation des EDA oder Wassers vom Reaktionsgemisch.

Nach Entfernung des Kohlenwasserstofflösungsmittels vom Reaktionsgemisch als Vorlauf wird dieses vorzugsweise zur Entfernung unlöslicher Bestandteile geklärt und die geklärte Lösung wird destilliert, wobei man N-Alkyläthylendiamin in einer Reinheit von mehr als 99% bei einer Ausbeute von mehr als 60% der Theorie bezogen auf das eingesetzte Alkylhalogenid erhält.

Es muss betont werden, dass das beschriebene Verfahren auch kontinuierlich durchgeführt werden kann unter Verwendung geeigneter Reaktionsgefäße, z.B. unter Verwendung von kontinuierlichen Durchflussreaktoren, Trenn-gefäßen, Destillationssäulen oder dgl.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Falls nichts angegeben, beziehen sich alle Teil-Angaben auf das Gewicht und alle Bereichsangaben sind Inklusivbereiche für beide Grenzwerte. Die Reinheit des Produkts wird als Flächen-Prozent-Zahl ausgedrückt, bestimmt durch Gaschromatographie (VPC).

Beispiel 1

n-Propylchlorid (327,1 g; 4,16 Mole) wird zu wasserfreiem EDA (988,9 g; 16,48 Mole) bei 20 – 24°C im Verlauf einer Stunde gegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 4 h nach beendeter Zugabe gerührt und 50% Natriumhydroxid (392 ml; 7,35 Mole) und Wasser (206 ml) werden hinzugegeben. Man lässt das erhaltene Gemisch stehen und die wässrige Salzaufschlammung wird abgetrennt und zweimal mit 280 ml n-Heptan extrahiert. Die Heptan-Extrakte werden zu der organischen Phase gegeben und die vereinigten Flüssigkeiten werden erhitzt, um Wasser und EDA bei 88 bis 97°C azeotrop abzudestillieren. Dabei verwendet man eine Scheideeinrichtung zur Rückführung des überdestillierenden Heptans zum Destillationsgefäß und zur Abtrennung der dichtereren wässrigen EDA-Phase. Der von EDA freie Rückstand wird sodann fraktioniert destilliert. Man erhält einen Heptan-Vorlauf (Kp. 97 – 100°C) und als Hauptfraktion 341,3 g N-n-Propyläthylendiamin (Kp. 75 – 77°C bei 60 mm) mit einer Reinheit von mehr als 99%. Die Ausbeute beträgt 79,5% der Theorie bezogen auf n-Propylchlorid.

Analyse für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$:

Ber.: C 58,77; H 13,81; N 27,42
Gef.: C 59,08; H 13,87; N 27,60

Beispiel 2

Isopropylchlorid (327 g; 4,16 Mole) wird zu wasserfreiem EDA (988,9 g; 16,48 Mole) bei 70°C gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf 100°C erhitzt und wiederum auf 25°C abgekühlt und sodann mit

50%iger Natriumhydroxidlösung (391 ml; 7,35 Mole) und Wasser (206 ml) vermischt. Die erhaltene Mischung lässt man sodann absitzen und die wässrige Salzaufschlammung wird abgetrennt und zweimal mit 200 ml n-Heptan extrahiert. Die Heptanextrakte werden mit der organischen Phase vereinigt und die vereinigte Flüssigkeit wird erhitzt, um das Wasser und das EDA bei 88–97°C azeotrop zu destillieren. Dabei verwendet man eine Scheideeinrichtung zur Rückführung des überdestillierenden Heptans zum Destillationsgefäß und zur Abtrennung der dichteren wässrigen EDA-Phase. Der vom EDA freie Rückstand wird sodann fraktioniert destilliert. Man erhält einen Heptanvorlauf mit einem Siedepunkt von 97 bis 100°C und eine Hauptfraktion von 305 g N-Isopropyläthylendiamin (Kp. 136–137°C) mit einer Reinheit von mehr als 99%. Die Ausbeute beträgt 71,1% der Theorie bezogen auf Isopropylchlorid.

Analyse für $C_5H_{14}N_2$:

Ber.: C 58,77; H 13,81; N 27,42

Gef.: C 59,16; H 13,89; N 27,28

Beispiel 3

n-Butylchlorid (385,4 g; 4,16 Mole) wird zu wasserfreiem

EDA (979,0 g; 16,29 Mole) bei 20–24°C im Verlauf von 1 h gegeben. Die Reaktionsgemisch wird bei 22–27°C während 4 h gerührt, nachdem die Zugabe beendet ist und 50% Natriumhydroxid (935 ml; 7,35 Mole) und Wasser (207 ml) werden hinzugegeben. Man lässt das erhaltene Gemisch absitzen und die wässrige Salzaufschlammung wird abgetrennt und zweimal mit 200 ml n-Heptan extrahiert. Die Heptanextrakte werden zu der organischen Phase gegeben und die vereinigte Flüssigkeit wird erhitzt, um das Wasser und das EDA azeotrop abzudestillieren (88–97°C). Dabei verwendet man ein Scheidegerät und das überdestillierende Heptan wird zum Destillationsgefäß zurückgeführt und die dichtere wässrige EDA-Phase wird abgetrennt. Der vom EDA freie Rückstand wird sodann fraktioniert destilliert. Man erhält einen Heptan-Vorlauf mit einem Siedepunkt von 96–100°C und eine Hauptfraktion von 348 g N-n-Butyläthylendiamin (Kp. 74–77°C bei 20–30 mm) mit einer Reinheit von mehr als 99%. Die Ausbeute beträgt 71,3% der Theorie bezogen auf n-Butylchlorid.

Analyse für $C_6H_{16}N_2$:

Ber.: C 62,01; H 13,88; N 24,11

Gef.: C 61,51; H 13,92; N 24,13