

Ertelt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WIGB. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
11. SEPTEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr. 848 947

KLASSE 12 0 GRUPPE 11

F 3886 IV d/12 0

Dr. Roderich Graf, Frankfurt/M.-Höchst  
ist als Erfinder genannt worden

Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M.-Höchst

Verfahren zur Herstellung von Nitrilen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. August 1944 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patendauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 27. Dezember 1951  
Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Juli 1952

Es wurde gefunden, daß man Nitrile erhält, wenn man auf gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe Chlorcyan in Gegenwart organischer Peroxyde einwirken läßt.

- 5 Als Ausgangsstoffe für das vorliegende Verfahren eignen sich geradkettige Kohlenwasserstoffe, wie Butan, n-Hexan, n-Heptan, n-Dodecan, Cetan, oder solche mit verzweigter Kohlenstoffkette, wie Isobutan, 2-Äthylhexan usw. Man kann ferner gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und dessen Alkylderivate, sowie Kohlenwasserstoffgemische, wie sie durch Hydrierung von Erdölfraktionen oder der durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach bekannten Verfahren erhältlichen Produkte er-  
10 hältlich sind, verwenden.  
15

Als organische Peroxyde eignen sich sowohl Diacylperoxyde, die wie Diacetylperoxyd, Dibenzoylperoxyd in bekannter Weise darstellbar sind, oder mit besonderem Vorteil auch die Peroxyde der Zusammensetzung  $R-SO_2-O_2-COCH_3$ , wie sie durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhältlich sind.

Man führt die Umsetzung so durch, daß man in das Gemisch von überschüssigem Kohlenwasserstoff und Chlorcyan bei Raumtemperatur das Peroxyd einträgt und die Mischung im Laufe von etwa 4 Stunden langsam ansteigend auf 50 bis 60° erwärmt und bei dieser Temperatur noch etwa 2 Stunden hält. Bei tiefsiedenden Kohlenwasserstoffen arbeitet man im geschlossenen

2  
 Gefäß. Aber auch bei höher siedenden Kohlenwasserstoffen kann man zur Vermeidung von Verlusten an dem leichtflüchtigen Chlorcyan zweckmäßig im geschlossenen Gefäß arbeiten. Man kann auch so verfahren, daß man das Peroxyd und Chlorcyan dem Umsetzungs-gemisch kontinuierlich zuführt.

5  
 Der bei der Umsetzung gebildete Chlorwasserstoff bleibt zum Teil in dem Umsetzungsgemisch gelöst. Setzt man dem Gemisch von Anfang an Wasser zu, 10 eine Maßnahme, welche die Reinheit des Erzeugnisses günstig beeinflusst, so gehen der gebildete Chlorwasserstoff und zum Teil die aus dem Zerfall des Peroxyds entstehenden Erzeugnisse in die wässrige Phase über. Das Umsetzungsgemisch zerlegt man durch fraktio- 15 nierte Destillation, gegebenenfalls im Vakuum, in nicht umgesetztes Chlorcyan, Kohlenwasserstoff und das Nitril, das meist unmittelbar in vorzüglicher Reinheit erhalten wird. Man kann das Nitril auch durch selektive Lösungsmittel, wie Schwefeldioxyd, Methanol oder Acetonitril, dem Umsetzungsgemisch ent- 20 ziehen.

Die neuen Erzeugnisse sind Ausgangsstoffe zur Herstellung wertvoller Produkte. Sie lassen sich z. B. nach bekannten Verfahren zu Aminen hydrieren oder 25 durch Verseifen in gesättigte aliphatische und cycloaliphatische Carbonsäuren überführen.

#### Beispiele

30 1. In eine Mischung aus 400 Gewichtsteilen Cyclohexan und 63 Gewichtsteilen Chlorcyan trägt man unter Rühren bei 30° 40 Gewichtsteile Cyclohexylsulfonylacetylperoxyd ein. Im Laufe von 6 Stunden steigert man bei gleichzeitiger starker Rückflüß- 35 kühlung die Temperatur allmählich auf 50°. Die Umsetzung setzt nach einer gewissen Induktionszeit unter Entweichen eines brennbaren Gases und geringer Selbsterwärmung ein. Bei diesem Stand der Umset- zung unterbricht man die Wärmezufuhr und heizt

erst wieder, wenn die Umsetzung von selbst abklingt. Nach beendigter Umsetzung schüttelt man die Cyclo- 40 hexanschicht mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Kohlenwasserstoffes werden 50 Gewichtsteile Hexahydrobenzonnitril vom Siedepunkt 65° bei 10 mm Hg erhalten.

2. Eine Mischung aus 3000 Gewichtsteilen n-Heptan, 300 Gewichtsteilen Cyclohexylsulfonylacetyl- 45 peroxyd, 150 Gewichtsteilen Chlorcyan und 1000 Gewichtsteilen Wasser wird im Laufe von 4 Stunden unter Rühren allmählich auf 55° erwärmt. Während dieser Zeit werden weitere 150 Gewichtsteile Chlor- 50 cyan nach und nach zugesetzt. Man hält die Temperatur noch weitere 2 Stunden bei 55°. Durch Aufarbeitung, wie im Beispiel 1 angegeben, erhält man 240 Ge- 55 wichtsteile eines Gemisches isomerer Cyan-n-heptane vom Siedebereich 84 bis 95° bei 23 mm Hg.

3. Eine Mischung aus 1500 Gewichtsteilen Isooctan, erhalten durch Hydrieren des Dimerisationsproduktes 60 aus Isobutylen, 150 Gewichtsteilen Chlorcyan, 500 Gewichtsteilen Wasser und 150 Gewichtsteilen Cyclohexylsulfonylacetylperoxyd wird unter Rühren im 65 Laufe von 5 Stunden allmählich auf 55° erwärmt. Im Laufe dieser Zeit setzt man nochmals 100 Gewichtsteile Chlorcyan nach und nach zu und hält das Um- 70 setzungsgemisch weitere 3 Stunden bei der genannten Temperatur. Es werden nach Aufarbeitung wie im Beispiel 1 40 Gewichtsteile eines Gemisches isomerer 75 Cyanisooctane in Form eines dünnflüssigen, farblosen Öles vom Siedebereich 70 bis 105° bei 25 mm Hg mit 10,4% Stickstoff erhalten.

#### PATENTANSPRUCHE:

Verfahren zur Herstellung von Nitrilen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf gesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe Chlorcyan in Gegenwart organischer Peroxyde bei 75 mäßig erhöhter Temperatur einwirken läßt.