



198359

MEMORIA DESCRPTIVA
POR Duplicado DEL ORIGINAL

198359

MEMORIA DESCRPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una PATENTE DE INVEN-
CION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de "Società per
Azioni CLYON", con domicilio en ROMA, Via Boncompagni,
12, por:- "PROCEDIMIENTO DE CIANURIZACION EN PRESENCIA
DE TETRAHIDROFURANO".

Inventor:- Profesor Franco Codignola, de nacionalidad
italiana.

-----oooOooo-----



5.- La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dinitrilos alifáticos de 4 a 10 átomos de carbono por cianurización con cianuros alcalinos de los correspondientes dihalógenoderivados, utilizando como disolvente el tetrahidrofurano.

La invención se refiere más particularmente al proceso relacionado con la cianurización en fase líquida con cianuros alcalinos del 1,4-diclorobutano de adiponitrilo empleando como disolvente el tetrahidrofurano.

10.- Ya se sabe en la química orgánica clásica que casi todas las reacciones de cianurización para la sustitución de los grupos halogenítricos con los grupos nitrílicos mediante cianuros alcalinos, se efectúan a partir de solución acuosa alcohólica.

15.- Dichas reacciones han presentado siempre distintos inconvenientes, y entre éstos largos periodos de reacción debido a que no pueden emplearse elevadas temperaturas obtenidas por ejemplo al efectuar la reacción bajo presión puesto que el agua presente provoca en las condiciones de reacción la saponificación de los nitrilos que se desean obtener.

20.- Además la relativa solubilidad en la mezcla acuosa alcohólica del cloruro sódico que se obtiene durante la reacción como subproducto, dificulta la perfecta separación de tal material sólido del líquido de reacción, lo que resulta en una considerable polimerización de los nitrilos obtenidos con sensible disminución de rendimiento.

25.- Para separar por completo el material sólido se exige luego que la reacción se verifique con disolventes costosos: acetato de etilo, muy volátil, éter etílico, etc., lo que no hace accesible su empleo industrialmente.

30.- Empleando tal mezcla acuosa alcohólica se presenta además un gran inconveniente ya que el cianuro alcalino entra casi íntegramente hasta iniciar la reacción en solución haciendo difícil controlar la reacción por su elevada exotermicidad.

35.- Resulta por lo tanto casi imposible evitar bruscas elevaciones de temperatura, por las cuales se obtiene siempre al final de la reacción un líquido de fuerte color obs

198359



- 40.- curo que contiene sustancias resinosas.
Esto provoca evidentemente considerables disminuciones en los productos finales.
El solicitante ha comprobado que el empleo de tetra-
- 45.- hidrofurano como disolvente de tal reacción de cianurización evita todos estos inconvenientes, obteniéndose una conversión prácticamente total de 1,4-diclorobutano en adiponilo o los halógenos derivados alifáticos en los correspondientes nitrilos con periodos de reacción decididamente inferiores a los que se necesitan para la reacción en ambiente acuoso alcohólico, ya que puede hacerse la reacción de referencia bajo presión y a temperaturas relativamente elevadas.
- 50.- Además el cianuro sódico entra en solución en el tetrahidrofurano gradualmente a medida que se efectúa la reacción, permitiendo así el control más fácil de la acción térmica evitando por completo las descomposiciones que se presentan en el otro caso.
- 55.- Para obtener mejores resultados asimismo puede inyectarse en el autoclave durante el curso de la reacción otro tetrahidrofurano para mejor controlar la acción térmica puesto que con el aumento de la concentración del dinitrilo en la mezcla de reacción, disminuye por consiguiente la solubilidad del cianuro alcalino, lo que puede llegar, en caso límite, a la detención de la reacción primera del resultado deseado.
- 60.- Resulta evidente, como fácilmente se comprende, que para el buen funcionamiento de la reacción conviene pulverizar el cianuro para así asegurar su perfecta solubilización durante la reacción y además evitar que eventuales gránulos de cianuro de grandes dimensiones se cubran de una capa de cloruro sódico que los haga casi inutilizables.
- 65.- Al utilizarse tetrahidrofurano perfectamente anhidro y cianuro previamente secado y pulverizado, puede operarse bajo presión y temperaturas hasta los 150°C., reduciendo así sensiblemente el periodo de reacción sin temor a una eventual saponificación del adiponitrilo formando ácido adípico difícilmente recuperable mediante filtro de cloruro sódico.
- 70.- Por lo expuesto se comprende fácilmente que durante
- 75.-

198359



80.- la reacción debe agitarse la masa de la manera más eficaz y continua para así aumentar al máximo la superficie de contacto entre la fase sólida; cianuro alcalino y la fase líquida.

85.- Además se ha comprobado la fácil eliminación del tetrahidrofurano durante la destilación de la mezcla de reacción una vez eliminada la masa sólida, mediante las cuales, a diferencia de las reacciones efectuadas en presencia de mezcla acuosa alcohólica, puede obtenerse el adiponitrilo puro exento de excesivas fracciones de cabeza y cola; conservándose el adiponitrilo perfectamente limpio e incoloro aun después de meses de exposición a la luz sin haber sido lavado en soluciones sulfúricas en ambiente amoniacal necesarios para todos los demás métodos de preparación.

100.- El siguiente ejemplo se refiere a una buena forma de aplicación de esta invención, no limitativa, ya que pueden practicarse distintas modificaciones sin apartarse de la esencia de la presente invención.

E J E M P L O

105.- En un autoclave de acero inoxidable con capacidad para veinte litros, resistente a la presión de veinte atmósferas y provisto de un agitador de áncora de elevado rendimiento, se cargan:

40 kg. de diclorobutano.

110.- 3,6 kg. de cianuro sódico al 95%

40 litros cuidadosamente rectificadas de tetrahidrofurano.

Una vez secado en estufa el cianuro sódico se pulverizó y tamizó.

115.- Se elevó el autoclave a 135°C. manteniéndolo en rotación durante cuatro horas durante las que se controló la acción térmica de la reacción mediante circulación intermitente de agua fría por la serpentina interna.

120.- Cada dos horas se inyectaban 40 litros de disolvente hasta alcanzar un volumen total de aproximadamente 200 litros.

Alcanzada la temperatura anterior, se le mantiene durante ocho horas bajo presión.

Terminada la reacción, se centrifuga el filtrado la-

15 JUN



198359

120.- vando con tetrahidrofurano. Se destiló en seguida a presión atmosférica para eliminar el tetrahidrofurano.

Se obtuvieron 700 gr. de producto de cabeza, 32 kg. de adiponitrilo puro de un mínimo residuo no bien identificado de carácter resinoso.

125.- El adiponitrilo se presentó limpio, sin color, no teñiéndose con el tiempo y con un punto de solidificación + 1,5°C.

NOTA

130.- En resumen:- La Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1). Procedimiento de cianurización para la producción de dinitrilos alifáticos de 4 a 10 átomos de carbono por tratamiento de los correspondientes dihalógenoderivados, caracterizado porque se emplea como disolvente el tetrahidrofurano.

135.- 2). Procedimiento de cianurización según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata 1,4-diclorobutano disuelto en tetrahidrofurano para la producción de adiponitrilo.

140.- 3). Procedimiento de cianurización, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tratamiento se efectúa en autoclave bajo presión y a temperaturas hasta 150°C., inyectando en el autoclave durante la reacción más tetrahidrofurano para así controlar mejor la acción térmica y para regularizar la concentración del dinitrilo en la mezcla de reacción.

145.- 4). Procedimiento de cianurización según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea cianuro previamente secado y pulverizado y tetrahidrofurano perfectamente anhidro.

150.- 5). Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la presente solicitud de Patente de Invención, "PROCEDIMIENTO DE CIANURIZACION EN PRESENCIA DE TETRAHIDROFURANO".

155.- Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de cinco páginas escritas a máquina.

Madrid, a 15 de Junio de 1951.

ALFONSO UNGRIA