



280298

Memoria Descriptiva

para

una patente de Invención

por veinte años en España,
a favor de

Hibernia-Chemie Gesellschaft
mit beschränkter Haftung

(sociedad alemana)

residente en

Hiberniastrasse 43

Wanne-Eickel (Alemania)

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITRILOS DE
Y-CETOCARBONACIDOS A PARTIR DE CETONAS α, β -
INSATURADAS".

INVENTORES: Dr. Karl Schmitt; Dr. Josef Disteldorf;
Don Werner Hübel.
(Tedes de nacionalidad alemana)

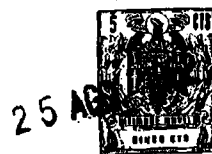
PRIORIDAD: Solicitud patente alemana H 43.837 IVb/
129, del 9 de octubre de 1.961.



280298

Es conocido preparar nitrilo de carbonácido de dihidreisoferona a partir de isoferona y ácido prúsico. Para este procedimiento se propuso originalmente el siguiente camino. Se prepara previamente isoferona junto con cianuro sódico, metanol y agua, después se añade a gotas ácido acético glacial, liberándose ácido prúsico. La mezcla de reacción se deja reposar varios días a temperatura ambiente y se obtiene entonces con rendimiento relativamente reducido el nitrilo deseado. Está claro que tal método de trabajo no entra en consideración para un procedimiento técnico industrial.

Según otra propuesta se ejecuta la reacción para obtener nitrilo en un alcance de temperatura esencialmente más alto. El alcance está situado aproximadamente entre 125 y 275°C, preferentemente entre 150 y 225°C. Este procedimiento se ejecuta de tal modo que se prepara previamente la cantidad total de la cetona, que ha de hacerse reaccionar. La cetona contiene adicionalmente todavía considerables cantidades de disolvente, por ejemplo dimetilacetamida, además también el catalizador alcalino, como por ejemplo carbonato potásico. En la reacción se requiere el mantenimiento de una baja concentración de ácido prúsico. Esto se alcanza porque se añade el ácido prúsico a gotas a la mezcla preparada. La velocidad de adición se ajusta de tal modo que, en la medida en que se añade por goteo el ácido prúsico, también se efectúa seguidamente una reacción. También en este procedimiento se requieren todavía tiempos de reacción relativamente largos, los rendimientos tampoco son demasiado altos.



280298

Se ha encontrado ahora que pueden prepararse nitrilos de γ -cetocarbonácidos a partir de cetonas α,β -insaturadas y ácido prúsico en tiempos de reacción muy breves y rendimiento muy alto, si se conducen los componentes iniciales por encima de un catalizador alcalino aplicado sobre soportes fijos, introduciéndose el ácido prúsico en cantidades que no sobrepasan aproximadamente 10% en peso de la mezcla inicial total. En circunstancias es conveniente diluir el ácido prúsico además por una adición de gas inerte como nitrógeno o análogo.

El alcance de temperatura en el que puede trabajarse según el presente invento, es relativamente amplio. Está situado aproximadamente entre 50 y 350°C. El procedimiento puede ejecutarse a temperatura normal, pero también a presiones aumentadas o reducidas. Las condiciones óptimas pueden determinarse respectivamente con facilidad en cada caso individual.

Entran en consideración como catalizadores los conocidos materiales alcalinos. Preferentemente se emplean ante todo hidróxidos de álcali o cianuros de álcali, por ejemplo hidróxido potásico o cianuro potásico o semejantes. Sin embargo, pueden introducirse al procedimiento todos los demás catalizadores que son conocidos para este fin, por ejemplo los correspondientes compuestos alcalino-térreos, además alcoholatos, óxidos, peróxidos y análogos de álcali y alcalino-térreos. Sin embargo, es esencial que el catalizador esté dispuesto sobre un soporte fijo. Entran en consideración para ello trozos



280298

de arcilla, óxido de γ -aluminio, silicatos y otras materias portadoras, que sean inertes respecto a los materiales empleados como catalizadores, especialmente respecto a los cianuros; además también resinas de intercambio, etc.

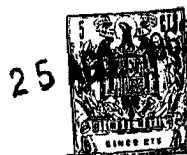
5 Como productos de partida para el procedimiento según el invento entran en consideración ante todo isoforona y óxido de mesitilo, pero al lado de estos también todas las demás cetonas α, β -insaturadas, como por ejemplo, 2-metilciclopentenilmetilcetona, 2-etilciclohexenilbencilcetona, 2-butilciclohexenilfenilcetona, etc.

10 Una ventaja esencial del método de trabajo según el invento consiste también en que no es necesario el empleo de disolventes. También se suprime la necesidad de una agitación.

15 Como se ha comprobado para la adición de ácido prúsico al doble enlace de cetonas α, β -insaturadas es determinante de la velocidad la concentración de la cianidiona, como es el caso en la yuxtaposición de ácido prúsico a grupos de carbonilo. Esto significa, por lo tanto, que el ácido prúsico libre, respectivamente excedente, según esto no tiene ninguna influencia sobre la cinética de la reacción. El ácido prúsico libre es por el contrario determinante para reacciones secundarias, especialmente en forma de la propia polimerización. Para el curso de la reacción es por lo tanto importante que en el recinto de reacción exista una participación lo más alta posible de cianidionas. Bajo las condiciones de reacción se recibe por el líquido, es decir se disuel-

20

25



25 298

ve solamente una cantidad limitada de ácido prúsico, mientras que la mayor parte, de acuerdo con la respectiva adición, está presente en forma de vapor. Solamente la parte disuelta puede reaccionar en el sentido de una adición. A base de éste conocimiento se hace significativa la importancia del contacto dispuesto fijamente con su gran superficie. Efectivamente, si se conduce la mezcla de cetona-ácido prúsico a través de un catalizador dispuesto fijo de tal modo que la fase líquida recíe al contacto en todo su volúmen, si bien una parte del ácido prúsico pasa al estado de vapor, pero la cantidad todavía disuelta de ácido prúsico puede reaccionar muy rápidamente en la gran superficie del catalizador con la cetona en película fina. De acuerdo con la alta reacción del ácido prúsico en la fase líquida, se disuelve después el ácido prúsico gaseoso en el líquido y puede llegar renovadamente a la reacción. Es importante en esta relación también la diferente velocidad de flujo de la fase líquida por una parte y de la fase gaseosa por otra. Mientras que la fase líquida, según carga, viscosidad y superficie, adopta un estado de fluidez relativamente lento, el gas pasa con velocidad esencialmente mayor por el recinto de reacción. De esta manera se efectúa una dilución física del ácido prúsico en tiempos de permanencia extremadamente breves de la fase de vapor, por lo que especialmente se reduce ampliamente la reacción secundaria de la polimerización. Este efecto se refuerza todavía más porque se efectúa continuamente una reacción química del ácido prúsico. En ésta corriente de paso del gas, por la sucesiva reacción, se reduce muy rápidamente la concentración del gas



280298

5 en HCN libre, de modo que ya no pueden tener lugar práctica-
mente reacciones secundarias. El gas final muestra todavía
solo contenidos muy bajos de HCN. Sin embargo, es condición
previa para el procedimiento, como ya se ha mencionado ante-
riormente, que el contenido de HCN del producto inicial no
sobre pase un cierto valor; En general la concentración de
HCN no debe sobrepasar el límite arriba mencionado. Con co-
rrespondiente elección de las condiciones de reacción es po-
sible sin más alcanzar rendimientos de más de 95% vigentes
10 para ambas primeras materias con una reacción de cetona de
un rendimiento hasta 30% y de ácido prúsico de aproximada-
mente 98%.

15 La reacción también puede efectuarse de
tal modo que los componentes iniciales se introducen total
o predominantemente en forma de gas, pudiéndose explicar la
reacción por adsorción de los componentes en el contacto.
Por esta adsorción se establecen relaciones que se asemejan
a las arriba descritas para la reacción en la fase líquida.
Esta forma de ejecución del procedimiento, sin embargo, no
20 es tan ventajosa como las posibilidades antes descritas, ya
que puede llegar a reacciones secundarias en forma de resi-
nificaciones que recubren al contacto y -condicionado por
la fase de gas- no pueden ser extraídas. Por lo tanto, se
recomienda debilitar, respectivamente suprimir, este inconve-
niente por correspondiente disminución del ácido prúsico en
25 el gas de introducción.



EJEMPLO 1

A través de un horno de vidrio calentado eléctricamente (longitud 650 mm. diámetro 40 mm.) relleno de 200 g de trozos de arcilla impregnados en lejía de cianuro, se bombeó una mezcla de isoforona-ácido prúsico (5,7 % de peso HCN = 23,7 mol %) mientras que al mismo tiempo se hacía pasar una suave corriente de N₂ (1,5 l/h).

Los trozos de arcilla utilizados se enlodan en una solución de 100 g de NaCN y 20 g de NaOH en 300 ml de agua, la mitad del agua fué evaporada, al contacto fué aspirado y se secó durante cuatro horas a 200°C. En un paso de 50 ml/h el producto de reacción saliente de color amarillo contenía todavía 0,18% de ácido prúsico. 1.000 gramos de este producto se sometieron a la destilación fraccionada.

1. Kp ₁₉ = 99 - 100° C	640 g
2. Kp ₁₉ = 101 - 148° C	12 g
3. Kp ₁₉ = 249 - 151° C	333 g
Residuo de destilación:	15 g

La valoración estequiométrica dió un rendimiento de 95,3 % de cetonitrilo referido al ácido prúsico empleado, y 96,0 % referido a la isoforona reaccionada.

EJEMPLO 2

300 g de un óxido de γ-aluminio (Pellets) impregnado de lejía de cianuro se llenaron en un horno de galería V₂A calentado eléctricamente. A 220°C y 3,5 atmósferas de sobrepresión se bombeó una mezcla de isoforona-ácido prúsico (5,6% de peso HCN = 23,2 mol %) a una velocidad de paso



280298

de 100 ml/h y conducción simultánea de 2 l de nitrógeno por hora a través del horno. El contenido de ácido prúsico de la mezcla de reacción bajó a 0,1%. 800 g del producto se fraccionaron:

- 5
1. Kp₁₆ = 95 - 96° C 519 g
 2. Kp₁₆ = 96 - 146° C 10 g
 3. Kp₁₆ = 146 - 148° C 257 g
- Residuo de destilación 13 g

Rendimiento: 93,4 % referido al ácido prúsico empleado, 95,2 % referido a la isoforona reaccionada.

10

EJEMPLO 3

A través del horno descrito en el ejemplo 2 se hizo pasar a 200°C y 3,8 atmósferas de sobrepresión una mezcla de isoforona-ácido prúsico (28,3 mol % = 7,2 % de peso de HCN) por encima de trozos de arcilla impregnados con lejía de sosa (preparación análoga al contacto empleado en el ejemplo 1) con una velocidad de paso de 75 ml/h. Al mismo tiempo se hizo pasar 8 - 10 l de nitrógeno por hora para la dilución del ácido prúsico en la fase de gas a través del aparato. El producto de reacción de color oscuro contenía al abandonar el horno 0,42 % de ácido prúsico. La destilación fraccionada de 800 g de producto dió:

- 15
- 20
1. Kp₁₉ = 92 - 102° C 451 g
 2. Kp₁₉ = 103 - 148° C 8 g
 3. Kp₁₉ = 149 - 151 °C 325 g
- Residuo de destilación 14 g

25



Rendimiento: 92,1 % referido al ácido prúsi-
co empleado, 95,8 % referido a la isoforona reaccionada.

EJEMPLO 4

5 Una mezcla de óxido de mesitilo-ácido prúsico
(8,35 % de peso, respectivamente 24,8 mol % de ácido prúsico)
se condujo a 100°C a través del horno de vidrio indicado en el
ejemplo 1. El contenido de ácido prúsico en el producto de sa-
lida importó como promedio 4,01 %. Después de lavar extrayen-
do el ácido prúsico no reaccionado se fraccionaron 800 g del
10 producto:

1. Kp ₃₃ =	46 - 48° C	579 g
2. Kp ₃₃ =	48 - 143° C	16 g
3. Kp ₆₃ =	144 - 145° C	154 g
Residuo de destilación:		48 g

15 Rendimiento referido al ácido prúsico reac-
cionado 94,3 %, referido a óxido de mesitilo reaccionado
76,3 %.

.....



280298

N O T A

=====

La presente patente de Invención consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la preparación de nitrilos de γ -cetocarbonácidos a partir de cetonas α,β -insaturadas y ácido prúsico en presencia de catalizadores alcalinos, caracterizado porque se conducen los componentes de reacción sobre un catalizador alcalino aplicado sobre soportes fijos, introduciéndose el ácido prúsico en cantidades que

10 no sobrepasan aproximadamente 10% de peso de la mezcla total de reacción.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción se diluye por gases inertes.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 50 y 350°C.

20 4.- Procedimiento para la preparación de nitrilos de γ -cetocarbonácidos a partir de cetonas α,β -insaturadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 AGO. 1962

CARLOS ROEB

R. S.