

341534

P.- 35.221

Caso S. 66/18-  
67/19 combinados



-8

Memoria descriptiva

341534

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE

entidad / de nacionalidad belga

con domicilio en 33, Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE DIMERIZACION Y CODIMERIZACION DESHA  
LOGENANTES" (Clase Internacional C07b)

5.6.67.



El presente invento concierne a un procedimiento de dimerización y codimerización deshalogenantes por medio de una amalgama alcalina o alcalino térrea de compuestos orgánicos beta-halogenados de fórmula general HalCHR-CHR'X, en la cual Hal representa un halógeno, R y R' son hidrógeno o un grupo hidrocarbonado y X está escogida entre las funciones nitrilo y éster.

Más particularmente, el presente invento concierne a la dimerización y codimerización de los nitrilos y ésteres propiónicos beta-halogenados eventualmente sustituidos en la posición alfa.

La dimerización deshalogenante de un compuesto propiónico beta-halogenado por medio de una amalgama alcalina o alcalino-térrea es una aplicación de un tipo de reacción bien conocido en su principio, ya que se trata de la reacción de Wurtz. El caso particular de la dimerización del nitrilo beta-cloropropiónico a nitrilo adípico por medio de una amalgama de potasio, ha sido descrito ya en la patente alemana 1151.791. Por causa de los pequeños rendimientos y grados de conversión que permite obtener, este procedimiento es difícilmente aplicable a escala industrial. En efecto, el grado de conversión del nitrilo beta-cloropropiónico no es más que de aproximadamente 7% por hora, y el rendimiento ponderal en nitrilo adípico es de 37,8%, mientras que la proporción de potasio realmente utilizado para dimerizar el nitrilo beta-cloropropiónico no llega más que al 23%.

Esta misma patente muestra que se puede mejorar el rendimiento trabajando a partir de una mezcla de nitrilo acrílico y de un nitrilo propiónico beta-halogenado.

30  
5.6.67.



do. Las concentraciones de los dos constituyentes en la mezcla son respectivamente de 10 a 80% en moles (preferentemente de 20 a 50%), y de 20 a 90% en moles (preferentemente de 50 a 80%). El rendimiento en nitrilo adípico de este procedimiento es bastante elevado (90,2% como máximo), pero la proporción de metal activo consumido con utilidad no es más que de 59% como máximo. Además, la velocidad de conversión permanece muy pequeña.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que permite obtener velocidad de conversión elevadas al mismo tiempo que rendimientos molares mejorados en dímeros, y grados de utilización del metal activo superiores al 85%.

Según el procedimiento del invento, se realizan la dimerización y la codimerización deshalogenantes de compuestos orgánicos beta-halogenados de fórmula general HalCHR-CHR'-X, en la que Hal representa un halógeno, R y R' son hidrógeno o un grupo hidrocarbonado y X se escoge entre las funciones nitrilo y éster, poniendo en presencia de una amalgama alcalina o alcalino térrea una solución de estos compuestos orgánicos beta-halogenados en un disolvente orgánico inerte con relación a la amalgama bajo las condiciones de trabajo y de constante dieléctrica elevada.

Para ser utilizados según el procedimiento del invento, no son convenientes por ejemplo los disolventes susceptibles de liberar protones, por ejemplo los ácidos y los alcoholes, o los disolventes que contienen halógenos en su molécula. Los disolventes utilizables deben tener, con relación a la amalgama, una reactividad inferior a la del compuesto orgánico beta-halogenado, lo cual ase-

30  
5.6.67.



gura su inercia bajo las condiciones de trabajo. Deben ser capaces, por causa de su constitución molecular, de solvatar los cationes. Su constante dieléctrica medida a la temperatura ordinaria es generalmente superior a 20.

5

En la tabla siguiente, se encontrarán una serie de disolventes con constante dieléctrica elevada de los cuales sólo determinados de ellos (los que son inertes con relación a la amalgama bajo las condiciones de trabajo) se pueden utilizar según el procedimiento del invento.

10

5.6.67.

341534

5.6.67.

Naturaleza del disolvente	Inercia con relación a la amalgama	Temperatura de medición de $\epsilon$ °C	Constante dieléctrica $\epsilon$
Metanol	no	20	33,5
Etanol	no	20	25
Glicol	no	20	38,5
Glicerina	no	20	41
Furfural	si	20	41,7
Sulfato de dimetilo	si	20	55
Sulfóxido de dimetilo	si	25	46,5
Tetrametileno sulfona	si	30	44
Nitrometano	no	20	38,5
Nitrobenceno	no	20	35,5
2,2-dinitropropano	no	20	35
Acetona	si	20	20,5
Acetamida	si	20	59
N-metil formamida	si	20	190
N,N dimetil formamida	si	20	37,5
N-metil acetamida	si	20	175,5
N,N dimetil acetamida	si	20	39
N-metil propionamida	si	20	180
Epiclorhidrina	no	22	22,6





5 Entre los disolventes que son especialmente convenientes se escogen la formamida, la dimetil-formamida, la hexametileno-fosforotriamida, el sulfóxido de dimetilo, la tetrametileno-sulfona, la acetamida, las monoalcohol-acetamidas y las dialcohol-acetamidas, etc.

Es bien evidente que, según el procedimiento del invento, se puede utilizar una mezcla de varios disolventes, inerte con relación a la amalgama, y de constante dieléctrica elevada.

10 La proporción de disolvente en la solución de partida está comprendida entre 0,04 y 10 litros de disolvente por mol de compuesto orgánico beta-halogenado, preferentemente entre 0,05 y 2 litros de disolvente por mol.

15 La amalgama, por cuya mediación se realiza la dimerización, contiene en general 0,1 a 10 g de metal activo por kg de mercurio, preferentemente 0,5 a 7 g /kg. La amalgama fabricada por electrólisis de los halogenuros alcalinos en las celdas con cátodo de mercurio puede ser utilizada ventajosamente.

20 Cuando se emplea una amalgama que proviene de la electrólisis, es inútil agotarla en el curso de la dimerización, ya que puede ser introducida de nuevo con facilidad en un nivel intermedio en la celda de electrólisis.

25 La velocidad de conversión y los rendimientos son mejorados aún más cuando se añade una pequeña cantidad de agua a la mezcla de reacción. Sin embargo, esta cantidad debe ser limitada con el fin de evitar consumir amalgama para fabricar hidrógeno. Está comprendida generalmente entre 0,05 y 15% del peso de la solución, preferente-

30  
5.6.67.



mente entre 1 y 10%.

5 La reacción de dimerización deshalogenante se produce en la superficie de separación entre la amalgama y la mezcla de reacción. Interesa aumentar la superficie de ésta introduciendo, por ejemplo, la amalgama bajo forma de gotitas. Se puede favorecer también la difusión asegurando una agitación eficaz en las dos fases, y especialmente en la fase orgánica en la que la difusión es lenta.

10 La temperatura a la cual se realiza la reacción puede variar entre 0 y 150°C, preferentemente entre 20 y 140°C. Se trabaja generalmente a la presión atmosférica y por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente. Los mejores resultados se han obtenido entre 30 y 70°C.

15 El procedimiento según el invento se aplica particularmente a la dimerización y codimerización de los nitrilos propiónicos beta-halogenados y de los ésteres del ácido propiónico beta-halogenado. Se fabrican fácilmente estos compuestos por hidrohalalogenación de los nitrilos y ésteres acrílicos correspondientes. Los dímeros y codímeros fabricados presentan un elevado interés como monómeros en la fabricación de nylons. En efecto, la dimerización deshalogenante de los nitrilos propiónicos beta-halogenados proporciona nitrilo adípico, que seguidamente puede ser hidrogenado a hexametilendiamina o hidrolizado a ácido adípico, monómeros bien conocidos del nylon 66. Además, los ésteres de ácidos propiónicos beta-halogenados son no solamente dimerizables entre ellos, con formación de adipatos eventualmente sustituidos, sino que también pueden ser sometidos a una codimerización con otros

30  
5.6.67.

341534



compuestos propiónicos beta-halogenados, en particular los nitrilos. En este caso, además de los dos dímeros normales, adipato y nitrilo adípico, se obtiene una proporción preponderante de un dímero mixto o codímero, el omega ciano-pentanoato; este último puede ser hidrolizado, por ejemplo, a ácido adípico, o hidrogenado a omega-aminocaproato, que es un monómero del nylon 6.

Un nitrilo propiónico beta-halogenado que es especialmente conveniente para ser dimerizado o codimerizado según el procedimiento del invento, es el nitrilo beta-cloropropiónico. Se fabrica muy fácilmente por adición de una molécula de cloruro de hidrógeno a una molécula de nitrilo acrílico (J. Am. Chem. Soc., Volumen 69, pag. 713 y 714, 1947).

Igualmente, un éster de ácido propiónico beta halogenado que es conveniente particularmente para ser dimerizado o codimerizado según el procedimiento del invento, es el beta-cloropropionato de metilo, que igualmente se obtiene muy fácilmente por adición de una molécula de cloruro de hidrógeno al acrilato de metilo.

En el caso de la dimerización de los nitrilos propiónicos beta-halogenados, después de la reacción, además de nitrilo adípico y de nitrilo propiónico beta-halogenado que no ha reaccionado, se encuentran nitrilo propiónico y nitrilo acrílico. La formación de nitrilo acrílico no afecta en realidad al rendimiento de la reacción. En efecto, puede ser reciclado fácilmente a la cabeza de la fabricación del nitrilo propiónico beta-halogenado.

Ya no es necesario separar la fracción de nitrilo acrílico todavía presente en el nitrilo propiónico

30  
5.6.67.



beta-halogenado antes de someter a éste último a la dimerización.

5 En efecto, se ha comprobado que cuando se eleva la concentración en nitrilo acrílico de la mezcla de reacción incorporando desde el comienzo una pequeña cantidad suplementaria de nitrilo acrílico que se añade a la formada en el curso de la dimerización, todavía se pueden mejorar ligeramente los rendimientos y la velocidad de conversión. La cantidad de nitrilo acrílico añadido a la mezcla de partida puede estar comprendida entre 0,001 y 1 mol de nitrilo propiónico beta-halogenado. Se sitúa preferentemente entre 0,01 y 0,50 moles por 1 mol de nitrilo halogenado.

10

#### Ejemplos 1 a 4

15 Se realizan una serie de ensayos discontinuos en reactores cilíndricos de vidrio de altura constante (350 mm) y diámetro variable en función del volumen de la fase orgánica que se introduce en ellos.

20 Por medio de una bomba de caudal constante (66 kg/hora aproximadamente) se lleva, a la parte superior del reactor, amalgama de sodio, que se pulveriza por medio de una placa de porcelana perforada, en gotitas de 0,5 mm de diámetro aproximadamente. Estas gotitas caen en caída libre dentro del medio de reacción. La amalgama empobrecida en metal activo es recuperada en el fondo del reactor y es reciclada por la bomba. El conjunto de la instalación es mantenido a temperatura constante.

25

Se introducen en el reactor soluciones de partida de diversas concentraciones en nitrilo beta-cloropropiónico, disolvente y agua. Estas concentraciones y la na-

30  
9.5.68.



turalaleza del disolvente están precisadas en la tabla I. En la misma tabla, se dan las cantidades y las concentraciones en sodio de la amalgama, así como la temperatura y duración de la reacción. Los ensayos efectuados a título de referencia tienen su número de orden precedido por la letra R.

5

Las concentraciones en nitrilo adípico, nitrilo beta-cloropropiónico y nitrilo acrílico han sido determinadas por cromatografía gaseosa. Los resultados del análisis están proporcionados en la Tabla II. La cantidad en moles de nitrilo beta-cloropropiónico definitivamente convertido en el curso de la reacción es considerada como igual a la cantidad de partida en moles, menos la cantidad que se encuentra intacta en la mezcla final y la cantidad correspondiente al nitrilo acrílico de la mezcla final, pudiendo éste en efecto, ser convertido de nuevo de manera cuantitativa en nitrilo beta-cloropropiónico. Esta cantidad es igual al doble del número de moles de nitrilo adípico formado, más el número de moles de nitrilo beta-cloropropiónico consumido por la formación de subproductos no recuperables, constituidos en gran parte por nitrilo propiónico. Se han calculado los rendimientos en moles de nitrilo adípico teniendo en cuenta que son necesarios dos moles de nitrilo beta-cloropropiónico para formar un mol de nitrilo adípico.

10

15

20

25

A partir de la cantidad total de sodio consumido en el curso de la reacción, se ha determinado la proporción del sodio consumido que ha servido para dimerizar el nitrilo beta-cloropropiónico, teniendo en cuenta igualmente que son necesarios dos átomos gramo de sodio para

30  
9.5.68.

341534



fabricar un mol de nitrilo adípico.

Finalmente, se ha apreciado la velocidad de reacción midiendo la cantidad de nitrilo beta-cloropropiónico convertido por hora.

9.5.68.

9.5.68.

Tabla I Condiciones de reacción

Nº de orden	Composición de la solución de partida				Amalgama de sodio				Condiciones de reacción	
	Nitrilo beta cloropropiónico (a) (milimoles)	Naturaleza del disolvente	Disolvente (ml)	Agua (g)	Contenido de sodio (g/kg)	Peso de amalgama (kg)	Peso de sodio (g)	Número de átomos de sodio	Temperatura (°C)	Duración (horas)
R1	1700	-	-	-	5,0	15,74	78,7	3,42	120	4
R2	625	Benceno	196	-	4,91	8,752	43,0	1,87	70	14,5
1	590	Dimetil-formamida	166	-	4,94	6,375	31,5	1,37	70	5
2	1310	Formamida	310	-	5,24	11,861	62,0	2,695	70	3
3	630	Dimetil-formamida	177	11,5	5,13	6,370	32,6	1,42	70	2
4	630	Dimetil-formamida	177	11,5	4,98	7,344	36,6	1,59	40	3,33



Tabla II Resultados de los ensayos

Número de orden	Composición de la solución final						Rendimiento de nitrilo adípico con relación al sodio (%)	Sodio convertido (miligramos)	Rendimiento de nitrilo adípico con relación al sodio (%)	Velocidad de conversión % por hora (a-c).100 átomo Gramo
	Nitrilo adípico (b) (miligramos)	Nitrilo beta-cloropiónico que no se ha convertido (C) (miligramos)	Nitrilo acrílico (d) (miligramos)	Nitrilo beta cloropiónico convertido en subproductos no recuperables a-(2b+c+d) (miligramos)	Total del nitrilo propiónico convertido definitiva mente a-(c+d) (miligramos)	Rendimiento verdadero de nitrilo adípico $\frac{2bx100}{a-c}$ (%)				
R1	41	1182	135	301	383	15,8	21,4	-	7,6	
R2	17,3	339	145	107	141	12,1	24,5	-	3,2	
1	156	0	3	272	584	52,9	53,5	57	20	
2	355,5	0	3	596	1307	54,3	54	54	33,3	
3	254,5	0	15	104	613	80,8	83	83	50	
4	278	0	38	36	592	88,3	94	87	30	





Los ejemplos de referencia R1 y R2 muestran que cuando se realiza la dimerización del nitrilo beta-cloropropiónico en ausencia de disolventes o en presencia de un disolvente que no está de acuerdo con el invento, son pequeños el rendimiento en moles de nitrilo adípico y la velocidad de conversión. En los ensayos 1 y 2, se observa que los rendimientos y las velocidades de reacción resultan mejorados muy claramente por la adición de un disolvente de acuerdo con el invento. El ensayo 3 muestra que el rendimiento en nitrilo adípico, con relación al nitrilo beta-cloropropiónico y al sodio, y la velocidad de conversión, resultan mejorados muy claramente cuando, además de disolvente, se añade una pequeña cantidad de agua.

5

10

15

#### Ejemplos 5 a 14

Se realizan de manera continua una serie de ensayos en un reactor en forma de campana que contiene la fase orgánica y cuya parte inferior está sumergida en una amalgama de sodio. El área de la superficie de separación es de 28 cm<sup>2</sup>. Los reactivos en la superficie de separación son renovados mediante un agitador que actúa a la vez en la amalgama y en la fase orgánica, y cuya velocidad de rotación es la más elevada que sea posible realizar sin dispersar la amalgama. El caudal de la mezcla de reacción a la entrada es medido por un rotámetro. La fase orgánica y la amalgama que son introducidas de forma continua en el reactor son evacuadas por reboso. El conjunto de la instalación es mantenido a temperatura constante.

25

Los caudales de entrada de los constituyentes de la fase orgánica y de la amalgama, igual que la tempe-

30  
9.5.68.



ratura de reacción, están precisados en la tabla III. Los ensayos efectuados a título de referencia tienen su número de orden precedido por la letra R.

La Tabla IV da los resultados de los ensayos.

5 El rendimiento molar de nitrilo adípico se calcula teniendo en cuenta que dos moles de nitrilo beta-cloropropiónico corresponden a un mol de nitrilo adípico, y relacionando la cantidad, expresada en moles, de nitrilo adípico formado por hora con la cantidad de nitrilo beta-cloropropiónico definitivamente convertido por hora. Igual que en los  
10 ejemplos precedentes, el nitrilo acrílico formado es considerado como recuperable.

Para calcular el grado de utilización molar del sodio, se tiene en cuenta igualmente el hecho de que son necesarios 2 átomos-gramo de sodio para fabricar un  
15 mol de nitrilo adípico.

Se aprecia la velocidad de reacción calculando la velocidad de formación del nitrilo adípico, referida a la superficie de contacto de las dos fases.

9.5.68.



Tabla III Condiciones de reacción

Nº de orden	Reactivos orgánicos introducidos						Amalgama de sodio en la entrada				Temperatura (°C)	
	Caudal total g/h	Nitrilo beta cloropropionico (a) (milimoles/h)	Naturaleza	Disolvente caudal litro/hora	Cantidad l/mol de nitrilo beta cloropropionico	Nitrilo acrilico (b) (milimoles/h)	Agua (g/h)	Contenido de sodio (g/kg)	Caudal de amalgama (kg/h)	Caudal de sodio (g/h)		Caudal de sodio (miligramos-gramo/hora)
R3	200	2208	-	-	-	-	2,4	4,97	6,500	32,30	1402	70
R4	200	559	Benceno	0,170	0,304	-	-	4,94	6,500	32,10	1397	70
5	618	1727	Dimetil formamida	0,490	0,284	-	-	4,85	6,200	30,05	1307	70
6	600	1676	Dimetil formamida	0,445	0,266	-	30	5,35	7,000	37,45	1628	70
7	600	1676	Dimetil formamida	0,428	0,256	-	45	5,30	6,250	33,10	1439	70
8	300	838	Dimetil formamida	0,222	0,265	-	15	4,90	6,000	29,40	1278	40
9	300	805	Dimetil formamida	0,222	0,276	57	15	5,05	6,100	30,80	1339	40
10	600	1207	Dimetil formamida	0,445	0,368	792	30	4,69	6,400	30,00	1304	70
11	303	847	Sulfóxido de dimetilo	0,193	0,228	-	15,1	4,66	6,300	29,40	1279	70
12	193	539	Hexametil fosforo triamida	0,935	0,251	-	9,65	4,97	6,100	32,30	1402	70
13	315	880	Dimetil acetamida	0,235	0,267	-	15,75	4,88	6,000	29,30	1272	70
14	605	1690	Dimetil formamida	0,448	0,265	-	30,25	1,00	14,000	14,00	608	70

Tabla III Condiciones c

Nº de orden	Reactivos orgánicos introducidos						
	Caudal total g/h	Nitrilo beta cloropropiónico (a) (milimoles/h)	Naturaleza	Disolvente caudal litro/hora	Cantidad l/mol de nitrilo beta cloropropiónico	Nitrilo acrílico (b) (milimoles/h)	Agua (g/h)
R3	200	2208	-	-	-	-	2,4
R4	200	559	Benceno	0,170	0,304	-	-
5	618	1727	Dimetil formamida	0,490	0,284	-	-
6	600	1676	Dimetil formamida	0,445	0,266	-	30
7	600	1676	Dimetil formamida	0,428	0,256	-	45
8	300	838	Dimetil formamida	0,222	0,265	-	15
9	300	805	Dimetil formamida	0,222	0,276	57	15
10	600	1207	Dimetil formamida	0,445	0,368	792	30
11	303	847	Sulfóxido de dimetilo	0,193	0,228	-	15
12	193	539	Hexametil fosforo triamida	0,935	0,251	-	9,6
13	315	880	Dimetil acetamida	0,235	0,267	-	15
14	605	1690	Dimetil formamida	0,448	0,265	-	30

9.5.68.

341534



## II Condiciones de reacción

Nitrilo acrílico (b) (milimoles/h)	Agua (g/h)	Amalgama de sodio en la entrada				Temperatura (°C)
		Contenido de sodio (g/kg)	Caudal de amalgama (kg/h)	Caudal de sodio (g/h)	Caudal de sodio (mili-átomos-gramo/hora)	
-	2,4	4,97	6,500	32,30	1402	70
-	-	4,94	6,500	32,10	1397	70
-	-	4,85	6,200	30,05	1307	70
-	30	5,35	7,000	37,45	1628	70
-	45	5,30	6,250	33,10	1439	70
-	15	4,90	6,000	29,40	1278	40
57	15	5,05	6,100	30,80	1339	40
792	30	4,69	6,400	30,00	1304	70
-	15,1	4,66	6,300	29,40	1279	70
-	9,65	4,97	6,100	32,30	1402	70
-	15,75	4,88	6,000	29,30	1272	70
-	30,25	1,00	14,000	14,00	608	70

3415343415



Tabla IV Resultados de los ensayos

Número de orden	Caudal a la salida de nitrilo adipico (c) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo beta cloropropilónico (d) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo acrílico (e) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo propiónico (milimoles/hora)	Rendimiento teórico $\frac{2cx100}{a-d}$	Rendimiento práctico de nitrilo adipico $\frac{2cx100}{a-d-(e-b)}$	Sodio convertido (f) (milímetros Gramos/hora)	Rendimiento de nitrilo adipico con relación al sodio $\frac{2c \times 100}{f}$ (%)	Concentración de sodio de la amalgama en la salida (átomos-Gramos/Kg)	Velocidad de formación de nitrilo adipico milimoles/hora y $\frac{cm^2}{s}$
R3	3	2129	49	23,5	7,5	20	-	-	-	-
R4	0,2	481	15,5	6	0,5	~0,5	-	-	-	-
5	25	1543	41	23,5	27,2	68	108	46,5	0,193	0,89
6	109	1344	70	43	65,5	83	329	66	0,186	3,89
7	173	1193	75	61,5	71,6	85	486	71,5	0,153	6,18
8	64	674	21	15	78,1	89	151	85	0,188	2,29
9	146	481	78	11,5	91,4	96	331	86	0,165	5,21
10	257	682	792	10,5	98	98	644	80	0,104	9,18
11	132	524	58	21,5	82,4	92	365	72,5	0,145	4,69
12	42	407	33	15,5	63,6	80	119,5	70	0,197	1,50
13	68	686	32,5	26	70,1	84	211,5	64,5	0,177	2,43
14	17	1587	47	22	33,0	61	134	25,5	0,034	0,61

341534

341534

Tabla IV Resultados d

Número de orden	Caudal a la salida de nitrilo adípico (c) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo beta cloropropiónico (d) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo acrílico (e) (milimoles/hora)	Caudal a la salida de nitrilo propiónico (milimoles/hora)	Rendimiento teórico $\frac{2cx100}{a-d}$	Rendimiento práctico de nitrilo adípico $\frac{2cx100}{a-d-(e)}$
R3	3	2129	49	23,5	7,5	20
R4	0,2	481	15,5	6	0,5	~ 0,
5	25	1543	41	23,5	27,2	68
6	109	1344	70	43	65,5	83
7	173	1193	75	61,5	71,6	85
8	64	674	21	15	78,1	89
9	146	481	78	11,5	91,4	96
10	257	682	792	10,5	98	98
11	132	524	38	21,5	82,4	92
12	42	407	33	15,5	63,6	80
13	68	686	32,5	26	70,1	84
14	17	1587	47	22	33,0	61

9.5.68.

341534



Resultados de los ensayos

<u>Rendimien- te teóri- co</u>	<u>Rendimien- to prácti- co de ní- trilo adípico</u> $\frac{2c \times 100}{a-d-(e-b)}$	<u>Sodio converti- do</u> (f) (miliáto- mos gra- mo/hora)	<u>Rendimiento de nitrilo adípi- co con rela- ción al sodio</u> $\frac{2c \times 100}{f}$ (%)	<u>Concentración de sodio de la amalgama en la salida</u> (átomos-gra- mo/kg)	<u>Velocidad de formación de nitrilo adí- pico</u> milimoles/hora y $\text{cm}^2$ c/s
5	20	-	-	-	-
5	~ 0,5	-	-	-	-
2	68	108	46,5	0,193	0,89
5	83	329	66	0,186	3,89
6	85	486	71,5	0,153	6,18
1	89	151	85	0,188	2,29
4	96	331	88	0,165	5,21
	98	644	80	0,104	9,18
4	92	365	72,5	0,145	4,69
5	80	119,5	70	0,197	1,50
1	84	211,5	64,5	0,177	2,43
0	61	134	25,5	0,034	0,61

341534



El ensayo 5 muestra que la adición al nitrilo beta-cloropropiónico de un disolvente conforme al invento (dimetilformamida) aumenta el rendimiento en moles de nitrilo adípico con relación al nitrilo beta-cloropropiónico y al sodio. A partir de los ensayos 6, 11, 12 y 13 se observa que cuando se añade una pequeña cantidad de agua, los resultados mejoran todavía más. Finalmente, se puede obtener una mejora suplementaria de los resultados añadiendo nitrilo acrílico (ensayo 9). Si se aumenta la proporción de nitrilo acrílico en la mezcla de entrada, mejoran el rendimiento práctico de nitrilo adípico con relación al nitrilo cloropropiónico, y la velocidad de reacción, pero es peor el rendimiento de nitrilo adípico con relación al sodio (ensayo 10). El contenido de sodio de la amalgama (ensayo 14) y la temperatura (ensayos 8 y 9) pueden mejorar en una gran medida.

#### Ejemplo 15

Bajo condiciones idénticas a las de los ejemplos 5 a 14, se realiza un ensayo en el cual es potasio el metal activo de la amalgama. La temperatura de reacción es de 70°C. La mezcla de entrada comprende 1660 milimoles de nitrilo beta-cloropropiónico, 441 mililitros de dimetilformamida y 29,75 g de agua. El caudal del disolvente es de 0,441 litros/hora o también de 0,265 litros/mol de nitrilo beta-cloropropiónico, y el caudal total de reactivos orgánicos es de 595 g/hora. El caudal de amalgama es de 6,240 kg/hora. La amalgama contiene 5,12 g de potasio por kg. El caudal de potasio es por lo tanto de 32 g/hora, o sea 817 miliátomos gramo/hora.

30  
9.5.68.

A la salida, se obtienen 54,5 milimoles de ni-



trilo adípico, 39 milimoles de nitrilo acrílico, 1483 milimoles de nitrilo beta-cloropropiónico y 29 milimoles de nitrilo propiónico por hora. El rendimiento teórico de nitrilo adípico es de 61,7% y el rendimiento práctico es de 79,0%. Estos rendimientos se calculan como en los ejemplos 5 a 14. Se calcula el rendimiento con relación al potasio teniendo en cuenta que los 234,5 miliátomos gramo de potasio consumidos por hora hubieran debido formar 117 milimoles de nitrilo adípico; por lo tanto éste es de 46,5%. La concentración en potasio de la amalgama de salida es de 0,094 átomos gramo por kg y la velocidad de formación del nitrilo adípico es de 1,95 milimoles/hora y  $\text{cm}^2$ .

#### Ejemplo 16

Bajo condiciones idénticas a las de los ejemplos 5 a 14, se realiza un ensayo en el que la sustancia a dimerizar es un éster de ácido propiónico beta-halogenado.

Se introduce, por hora, una mezcla que comprende 366 milimoles de beta-cloropropionato de metilo, 77 milimoles de acrilato de metilo, 1222 milimoles de dimetilformamida y 6,78 g de agua, lo cual corresponde a un caudal de disolvente de 0,094 litros/hora, es decir 0,256 litros/mol de beta-cloropropionato de metilo.

El caudal total de reactivos orgánicos es de 147,5 g/hora. El caudal de amalgama es de 1,542 kg/hora. La amalgama contiene 5,60 g de sodio por kg. Por lo tanto, el caudal de sodio es de 8,64 g/hora, o sea 376 miliátomos-gramo/hora. Se trabaja a 40°C.

30  
9.5.68.

Por hora, sale un líquido que contiene 155 mi-



limoles de adipato de dimetilo, 50 milimoles de beta-cloropropionato de metilo, 50 milimoles de acrilato de metilo y 6 milimoles de propionato de metilo.

5 El rendimiento molar teórico (calculado con relación al beta-cloropropionato convertido) de adipato de dimetilo es de 98%, y el rendimiento práctico calculado teniendo en cuenta igualmente el acrilato que ha reaccionado, es de 90,3%.

10 Los rendimientos de dímero con relación al sodio consumido son muy próximos al 100%.

Ejemplo 17

15 Bajo condiciones idénticas a las de los ejemplos 5 a 14, se realiza un ensayo de codimerización de un nitrilo propiónico beta-halogenado y de un éster de ácido propiónico beta-halogenado.

La temperatura de reacción es de 40°C.

20 Se introduce, por hora, una mezcla que comprende 183,4 milimoles de beta-cloropropionato de metilo, 157,7 milimoles de nitrilo beta-cloropropiónico, 33 milimoles de acrilato de metilo, 27 milimoles de nitrilo acrílico, 70 ml de dimetilformamida y 5,24 g de agua. El caudal de disolvente correspondiente es de 0,070 litros/hora y el caudal total de reactivos orgánicos es de 112,7 g/hora. El caudal de amalgama es de 1,997 kg/hora. La amalgama contiene 5,62 g de sodio/kg. Por lo tanto, el caudal de sodio es de 11,22 g/hora, o sea 488 miliátomos-gramo/hora.

25 Por hora, sale una mezcla que contiene 92,5 milimoles de cianopentanoato de metilo, 21,8 milimoles de nitrilo adípico, 15,3 milimoles de adipato de dimetilo, 41 milimoles de beta-cloropropionato de metilo, 1,3 milimoles

30  
9.5.68.



de nitrilo beta-cloropropiónico, 13,7 milimoles de nitrilo acrílico y 21,4 milimoles de acrilato de metilo.

5 Los rendimientos teóricos calculados con relación a los dos reactivos beta-clorados empleados, son de 62,0% de cianopentanoato de metilo, 14,6% de nitrilo adípico y 10,3% de adipato de dimetilo, o sea un total de 86,9%.

10 Los rendimientos molares prácticos, calculados teniendo en cuenta todos los reactivos que han reaccionado, son respectivamente de 57,4% de cianopentanoato de metilo, 13,6% de nitrilo adípico y 9,5% de adipato de dimetilo, o sea un total de 80,5%.

15 El rendimiento del conjunto de los tres dímeros, calculado con relación al sodio, es casi cuantitativo.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 9 de junio de 1966, bajo el número P.V. 64.857 y 19 de mayo de 1967, número 105.721, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

24  
9.5.68.

**341534**



1.- Procedimiento de dimerización y codimerización deshalogenantes por medio de una amalgama alcalina o alcalino-térrea de compuestos orgánicos beta-halogenados de fórmula general HalCHR-CHR'-X, en la que Hal representa un halógeno, R y R' son hidrógeno o un grupo hidrocarbonado y X se escoge entre las funciones nitrilo y éster, caracterizado porque se pone en presencia de la amalgama alcalina o alcalino-térrea una solución de compuestos orgánicos beta-halogenados en un disolvente orgánico inerte con relación a la amalgama bajo las condiciones de trabajo y de constante dieléctrica elevada.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos orgánicos beta-halogenados se escogen entre los nitrilos propiónicos beta-halogenados y los ésteres de los ácidos propiónicos beta-halogenados, y preferentemente entre el nitrilo beta-cloropropiónico y los beta-cloropropionatos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de disolvente está comprendida entre 0,04 y 10 litros y preferentemente entre 0,05 y 2 litros de disolvente por mol de compuesto orgánico beta-halogenado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente posee una constante dieléctrica, medida a 20°C, superior a 20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente se escoge en el grupo que comprende dimetilformamida, dimetilacetamida, formamida, sulfóxido de dimetilo, hexametilfosforotriamida, tetrametilenosulfona y mezclas que los contienen.

341534



6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade agua a la solución del compuesto orgánico beta-halogenado.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque la cantidad de agua está comprendida entre 0,05 y 15% y preferentemente entre 1 y 10% del peso total de la solución.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución del compuesto orgánico beta-halogenado contiene el compuesto alfa-beta deshidrohalogenado correspondiente.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 8, caracterizado porque las soluciones de nitrilos propiónicos beta-halogenados y de ésteres de los ácidos propiónicos beta-halogenados contienen los nitrilos acrílicos y los ésteres de los ácidos acrílicos correspondientes.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 9, caracterizado porque la cantidad de nitrilo acrílico presente en la solución está comprendida entre 0,001 y 1 mol y preferentemente entre 0,01 y 0,50 moles de nitrilo acrílico por mol de nitrilo propiónico beta-halogenado.

25 11.- Procedimiento de fabricación del nitrilo adípico por dimerización deshalogenante de un nitrilo propiónico beta-halogenado por medio de una amalgama alcalina o alcalinoterrea, caracterizado porque se pone en presencia de la amalgama alcalina o alcalinoterrea una solución de un nitrilo propiónico beta-halogenado en un disolvente inerte frente a la amalgama en las condiciones operatorias y de constante dieléctrica elevada.

30

341534



12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque a la solución de nitrilo propiónico beta-halogenado se le añade nitrilo acrílico.

5 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque a la solución de nitrilo propiónico beta-halogenado se le añade agua.

10 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la cantidad de disolvente está comprendida entre 0,04 y 10 litros y de preferencia entre 0,05 y 2 litros de disolvente por mol de nitrilo propiónico beta-halogenado.

15 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la cantidad de nitrilo acrílico presente en la mezcla está comprendida entre 0,001 y 1 mol y de preferencia entre 0,01 y 0,50 moles de nitrilo acrílico por mol de nitrilo propiónico beta-halogenado.

20 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado porque la cantidad de agua está comprendida entre 0,05 y 15% y de preferencia entre 1 y 10% del peso total de la solución.

25 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 16, caracterizado porque el disolvente utilizado posee una constante dieléctrica medida a 20°C superior a 20.

30 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 17, caracterizado porque el disolvente se escoge dentro del grupo que comprende la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la formamida, el sulfóxido de dimetilo, la hexametilfosforotriamida y mezclas que contengan estas

**341534**



sustancias.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado porque tiene aplicación a la dimerización deshalogenante del nitrilo beta-cloropropiónico.

20.- Procedimiento de dimerización y codimerización deshalogenantes.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 SEP. 1968

P. A.

5  
10

BPD/.

31.8.68

341534