

366851

P.- 41.516

L.P. 951

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

6 MAY. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de LONZA S.A.

entidad / de nacionalidad suiza

con domicilio en Gampel (Canton de Wallis) Dirección:
Münchensteinerstr. 38, Basilea, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DINITRILLO
DE ACIDO MALONICO PURO" (Clase Internacional C07c)



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de dinitrilo de ácido malónico puro a partir de acetonitrilo y cloruro de cianógeno.

5 La reacción de acetonitrilo con cloruro de cianógeno para formar dinitrilo de ácido malónico en fase gaseosa ya es de por sí conocida a partir de la memoria de la patente norteamericana nº 2.553.406. Sin embargo, este procedimiento proporciona un mal rendimiento, ya que el dinitrilo de ácido malónico se forma en este caso
10 en una cantidad no mayor de 18%, referido al halogenuro de cianógeno consumido. Además, esta reacción se realiza a una temperatura de al menos 600°C, preferiblemente a 650-700°C, y con rendimiento óptimo a 675°C. Se indica en este caso que a temperaturas más elevadas se reduce el
15 rendimiento de producto final. De acuerdo con la memoria de la patente norteamericana nº 2.606.917 se debe resolver este problema realizando la reacción en presencia de un gas inerte, tal como dióxido de carbono, nitrógeno o vapor de agua. Sin embargo, incluso esta medida tampoco
20 mejora el rendimiento. Con una proporción molar de cloruro de cianógeno a acetonitrilo a dióxido de carbono = 1:3:7,2, a una temperatura de reacción de 650°C y con un tiempo de contacto de 6 segundos, el rendimiento de dinitrilo de ácido malónico de acuerdo con el Ejemplo 7 de
25 esta memoria de patente, es igualmente sólo de 16,5%



Se logra una mejora de los rendimientos,
de acuerdo con la solicitud de patente japonesa publicada
16.506/1966, introduciendo en los componentes de reacción
gaseosos acetonitrilo y cloruro de cianógeno, en calidad
5 de catalizador, una pequeña cantidad de cloro. Con ello se
mejora el rendimiento. Los rendimientos se encuentran en
aproximadamente 70%. Por la utilización de cloro en cali-
dad de catalizador se forman, sin embargo, en calidad de
subproductos, grandes cantidades de dinitrilo de ácido fu-
10 mérico y de dinitrilo de ácido maléico. Estos son muy di-
fíciles de separar del dinitrilo del ácido malónico. Ade-
más, la utilización de cloro exige un gran gasto o lujo
de aparatos.

El dinitrilo de ácido maléico que resul-
15 ta en la reacción de acetonitrilo con cloruro de cianóge-
no está impurificado por los subproductos dinitrilo de
ácido fumérico y dinitrilo de ácido maléico. La elimina-
ción de estos subproductos desde la mezcla de reacción
está ligada con considerables dificultades a causa de la
20 similaridad de las constantes físicas.

Al invento corresponde la finalidad de su-
primir las desventajas de los procedimientos conocidos, y
de preparar a partir de acetonitrilo y cloruro de cianóge-
no, con alto rendimiento, un dinitrilo de ácido maléico
25 con un grado de pureza de 99% y mayor.



De acuerdo con el invento, esto se logra preparando en primer lugar, a partir de acetonitrilo y cloruro de cianógeno, en la fase gaseosa, dinitrilo de ácido malónico a temperaturas dentro del margen de 740 a 780°C, y sometiendo a la mezcla de reacción, que consiste principalmente en dinitrilo de ácido malónico, impurificada por dinitrilo de ácido maleico y dinitrilo de ácido fumarico, a una reacción de Diels-Alder para transformar al dinitrilo de ácido maléico y al dinitrilo de ácido fumarico en los correspondientes compuestos de adición Diels-Alder, y separando estos compuestos de adición desde el dinitrilo de ácido malónico, o transformando en dinitrilo de ácido succínico al dinitrilo de ácido fumarico y al dinitrilo de ácido maléico que se encuentran en la mezcla de reacción por hidrogenación selectiva con la cantidad calculada de hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación, y separando a aquél, por fraccionamiento, del dinitrilo de ácido malónico

En oposición a la opinión de que temperaturas más elevadas, es decir, temperaturas por encima de 700°C, proporcionan una reducción del rendimiento, se ha encontrado que se pueden obtener rendimientos de dinitrilo de ácido malónico hasta de 70% si se trabaja en un estrecho margen de temperaturas, a saber, temperaturas de 740 a 780°C, preferiblemente de 750 a 760°C, pudiéndose renun-



ciar a la utilización de cloro.

5 El trabajo a temperaturas mayores de 780°C no es adecuado, ya que entonces los rendimientos se hacen más pequeños por razón de la descomposición y conducen a impurificaciones. El trabajo por debajo de 740°C traería consigo malos rendimientos.

10 El procedimiento del invento se realiza del modo más conveniente con una proporción molar de cloruro de cianógeno a acetonitrilo de 1:1 a 1:5, preferiblemente de 1:3 a 1:4.

Los reaccionantes gaseosos pueden ser conducidos al reactor previamente calentados.

15 El tiempo de permanencia de los reaccionantes gaseosos en el reactor se encuentra de la manera más conveniente entre 1 y 15 segundos, preferiblemente entre 8 y 11 segundos.

En calidad de reactores se pueden utilizar recipientes tubulares, tales como tubos de cuarzo, tubos de cristal, etc.

20 Los productos de reacción que resultan de la reacción son enfriados inmediatamente a temperaturas de 20 a 50°C , preferiblemente de 25 a 30°C , del modo más conveniente, por aplicación de salmuera de refrigeración. A partir de la mezcla cruda se aísla el dinitrilo de ácido malónico.

25

6 MAY



Para separar el dinitrilo de ácido fumá-
rico y el dinitrilo de ácido maleico desde el dinitrilo
de ácido malónico, de acuerdo con una de las formas de
realización de la segunda parte del invento, se transfor-
man el dinitrilo de ácido maleico y el dinitrilo de áci-
do fumárico que se encuentran en la mezcla de reacción,
mediante una reacción de Diels-Alder, en los correspon-
dientes compuestos de adición de Diels-Alder, y estos son
separados del dinitrilo de ácido malónico.

En calidad de componentes de reacción para
la reacción de Diels-Alder, se consideran compuestos con
dobles enlaces conjugados. Estos son, por ejemplo, buta-
dieno, isopreno, dimetilbutadieno, piperileno, antraceno,
perileno, furano, ácido sórbico. Preferiblemente, se uti-
lizan butadieno y antaceno.

Según los componentes de reacción de Diels-
Alder que se utilicen, resultan compuestos de adición que
a temperaturas por encima del punto de fusión del dinitri-
lo de ácido malónico constituyen productos sólidos o lí-
quidos. Si resultan productos de adición sólidos, por
ejemplo, en el caso de la utilización de antraceno o peri-
lono, la separación de los compuestos de adición Diels-
Alder se puede realizar por sencilla filtración o centri-
fugación a temperaturas por encima del punto de fusión
del dinitrilo de ácido malónico, más ventajosamente a tem-



peraturas de 35 a 40°C.

Si resultan productos de adición líquidos, por ejemplo cuando se utiliza butadieno, la separación puede tener lugar por sencilla separación por destilación en vacío del dinitrilo de ácido malónico.

5

La reacción Diels-Alder se realiza en la mezcla de reacción que resulta de la reacción de acetonitrilo y cloruro de cianógeno. Las temperaturas de reacción preferidas se encuentran entre 40 y 150°C, realizándose la reacción en un autoclave en caso deseado. Sin embargo, es ventajoso eliminar, en primer lugar, por destilación, el producto de partida que todavía no ha reaccionado, y someter a continuación a la mezcla de reacción antes de la reacción Diels-Alder, a otra destilación en vacío a 5-30 mm de Hg con el fin de separar además otras impurezas presentes en pequeñas cantidades, tales como, por ejemplo, beta-cloro-propionitrilo.

10

15

Esta parte del procedimiento del invento puede realizarse tanto de modo discontinuo como de modo continuo. En el trabajo continuo es conveniente realizar la reacción en un reactor tubular con un tiempo de permanencia adecuado.

20

Según la otra forma de realización de la segunda parte del invento, el dinitrilo de ácido fumárico y el dinitrilo de ácido maléico que se encuentran en la

25



mezcla de reacción son transformados en dinitrilo de ácido succínico por hidrogenación selectiva con la cantidad calculada de hidrógeno y en presencia de catalizadores de hidrogenación, y se separa el dinitrilo de ácido malónico por destilación fraccionada.

5

La hidrogenación puede realizarse directamente en la mezcla de reacción que resulta de la reacción de acetonitrilo y cloruro de cianógeno. Sin embargo, del modo más conveniente, la mezcla de reacción es sometida a una destilación en vacío (por ejemplo, a 80-110°C y 11 mm de Hg), con el fin de separar el producto de partida que todavía no ha reaccionado. Además, es ventajoso disolver la mezcla de reacción, en primer lugar, en un disolvente inerte, y solo después realizar la hidrogenación. En cantidad de disolvente inerte se pueden utilizar aquellos que permanecen estables bajo las condiciones de hidrogenación aquí utilizadas, por ejemplo, alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hidrocarburos saturados, tales como éter de petróleo, bencina, éteres, tales como éter dimetílico, éter dietílico, tetrahidrofurano, así como acetonitrilo.

10

15

20

La cantidad del disolvente que se ha de utilizar no es crítica. Por ejemplo, se emplean 300 a 700 g por cada 100 g de mezcla de reacción.

25

La hidrogenación parcial puede realizarse



bajo condiciones normales, es decir, a la presión normal y a la temperatura ambiente. Evidentemente, se pueden aplicar también presiones más elevadas, hasta de aproximadamente 80 atmósferas, y temperaturas más elevadas, hasta de aproximadamente 100°C.

En calidad de catalizadores de hidrogenación se pueden utilizar los catalizadores de por sí conocidos tales como níquel Raney, cobalto Raney, cobre, eremito de cobre. Preferiblemente, se utilizan negro de paladio y negro de platino.

Después de la hidrogenación, se separa por destilación el disolvente y a partir del residuo se obtiene el dinitrilo de ácido malónico por destilación fraccionada. Con el fin de evitar una descomposición del dinitrilo de ácido malónico, el fraccionamiento se realiza de la manera más conveniente en vacío, por ejemplo a 0,5-15 mm de Hg.

No era previsible sin más que la hidrogenación del doble enlace de carbono se pudiera realizar de modo tan selectivo que no tenga lugar un ataque a los grupos nitrilo.

EJEMPLOS

Preparación del dinitrilo de ácido malónico crudo.

6 MAY



1) En un tubo de cuarzo calentado a 760°C con una longitud de 1,4 m y un diámetro interno de 40 mm se introdujeron cloruro de cianógeno y acetonitrilo en la proporción molar de 1:3,6, reaccionando en el espacio de 3 horas 750 g de acetonitrilo y 312 g de cloruro de cianógeno. El tiempo de permanencia fué de 9,8 segundos. Los productos de reacción fueron enfriados inmediatamente después con salmuera. La mezcla de reacción contenía 230 g de dinitrilo de ácido malónico, lo cual corresponde a un rendimiento de 68,4% de la teoría.

Preparación de los compuestos de adición Diels-Alder.

2) 100 g de una mezcla de reacción, que consiste en 97 g de dinitrilo de ácido malónico, 2 g de dinitrilo de ácido maléico y 1 g de dinitrilo de ácido fumarico, fueron mezclados en un recipiente de reacción a base de vidrio, bajo agitación, con 7 g de antraceno, y fueron mantenidos durante 2 horas a 140°C . A continuación se enfrió hasta 35°C y se separó por filtración el compuesto de adición Diels-Alder a esta temperatura. El filtrado fué destilado a 12 mm de Hg. Resultaron 92 g de dinitrilo de ácido malónico con un grado de pureza superior a 99%. El rendimiento era de 95%.

6 MAY



3) A partir de una mezcla de reacción que resultó de reacción de acetonitrilo y cloruro de cianógeno, se expulsó por destilación el material de partida (acetonitrilo) todavía presente, a continuación se eliminaron en vacío (13 mm de Hg) los subproductos todavía presentes (especialmente beta-cloropropionitrilo). 80 g de esta mezcla de reacción que contenía ahora 96% de dinitrilo de ácido malónico, fueron mezclados con 4 g de butadieno en un autoclave, y fueron calentados durante 10 horas a 100-110°C. A continuación se destiló (a 13 mm de Hg). Se obtuvieron 74,7 g de dinitrilo de ácido malónico puro (al 99,8%). Esto corresponde a un rendimiento de 97%.

4) Hidrogenación. 160 g de una mezcla con un contenido de 92% de dinitrilo de ácido malónico y aproximadamente 8% de dinitrilo de ácido fumárico y de dinitrilo de ácido maleico, fueron disueltos en 800 cm³ de metanol y fueron hidrogenados en presencia de 1,6 g de negro de paladio a la temperatura ambiente y a la presión normal. La cantidad de hidrógeno (4320 cm³), necesaria para la hidrogenación de los nitrilos insaturados, fué absorbida en aproximadamente 5,5 horas.

Después de la evaporación del metanol, la mezcla remanente fué fraccionada en vacío a través de una corta columna de cuerpos de relleno. La fracción principal



que pasaba por destilación a 11 mm de Hg entre 98 y 99°C (peso 124,3 g), consistía en dinitrilo de ácido malónico con un grado de pureza de 99,8%.

5 En la destilación se formaron pequeñas cantidades de amoníaco. Por lo tanto, la fracción principal fué destilada nuevamente con adición de muy poca cantidad de ácido sulfúrico (destilación directa). El dinitrilo de ácido malónico resultante era incoloro y estaba libre de amoníaco. El grado de pureza fué de 99,91%.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 9 de Mayo de 1.968, bajo el núm. 6964/68, 18 de Junio de 1.968, bajo el núm. 9059/68 y 24 de Junio de 1.968, bajo el núm. 9383/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

6 MAY 1954
U.S. PATENT OFFICE

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de dinitrilo de ácido malónico puro a partir de acetonitrilo y cloruro de cianógeno en fase gaseosa, caracterizado porque la reacción de acetonitrilo y cloruro de cianógeno se realiza a temperaturas de 740 a 780°C y a continuación la mezcla de reacción que consiste principalmente en dinitrilo de ácido malónico, impurificada con dinitrilo de ácido maleico y dinitrilo de ácido fumárico, es sometida a una reacción de Diels-Alder para la transformación del dinitrilo de ácido maleico y del dinitrilo de ácido fumárico en los correspondientes compuestos de adición Diels-Alder, y estos compuestos de adición son separados del dinitrilo de ácido malónico, o se transforma en dinitrilo de ácido succínico al dinitrilo de ácido fumárico y al dinitrilo de ácido maleico que se encuentran en la mezcla de reacción, por hidrogenación selectiva con la cantidad de hidrógeno calculada en presencia de catalizadores de hidrogenación, y se separa a aquél del dinitrilo de ácido malónico por fraccionamiento.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a tempera-



turas de 750 a 760°C.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de cloruro de cianógeno a acetonitrilo es ajustada desde 1:1 hasta 1:5.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza con un tiempo de permanencia de los reaccionantes de 1 a 15 segundos.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción resultante es enfriado inmediatamente después a temperaturas de 20 a 50°C.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción Diels-Alder se realiza con ayuda de antraceno en calidad de componente de reacción.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción Diels-Alder se realiza con ayuda de butadieno en calidad de componente de reacción.

25 8.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de adición Diels-Alder resultante es separado por filtración o por centrifugación a temperaturas por encima del punto de fu-



sión del dinitrilo de ácido malónico.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separa el dinitrilo de ácido malónico por destilación en vacío del producto de adición Diels-Alder.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve la mezcla de reacción, antes de la hidrogenación, en un disolvente inerte.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque en calidad de disolvente inerte se utiliza metanol.

15 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se realiza en el margen de presiones desde la presión normal hasta 80 atmósferas y a temperaturas de 20 a 100°C.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de catalizador de hidrogenación se utiliza negro de paladio.

20 14.- Procedimiento para la preparación de dinitrilo de ácido malónico puro.

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

La presente Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 MAY. 1969

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.