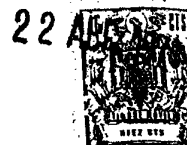


SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.01</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Caso 985.

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN DIZERO DE UN
COMPUESTO ORGANICO HALOGENADO FUNCIONALMENTE
SUSTITUIDO.

376839

Solicitante: HAICON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en: 2, Park Avenue, NEW YORK, N.Y. 10016.

Fundamento de la invención.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la dimerización reductiva de un compuesto halorgánico con un complejo olefínico metálica y con nuevas composiciones de materia. Más particularmente, se rela-

5.

376839

22



5. ciona con un procedimiento para la dimerización reductiva de un compuesto halo-orgánico funcionalmente sustituido, con un complejo olefínico metálico que contiene un grupo funcional en la mitad olefínica. Más particularmente aún, esta invención se relaciona con un procedimiento para la dimerización reductiva de un haluro alquílico, alquénico, aralquílico, aralquénico, cicloalquílico o cicloalquénico funcionalmente sustituido, con un complejo olefínico metálico que contiene un grupo funcional en la mitad olefínica.

10. La extensión de las cadenas de carbono mediante la dimerización reductiva (acoplamiento) de dos grupos, es bien conocida en el arte. El acoplamiento orgánico se ha efectuado, por ejemplo, por la bien conocida reacción de Wurtz, en la que se acopla un haluro orgánico en presencia de sodio metálico. Análogamente, se han empleado carbonilos metálicos en reacciones de acoplamiento de haluros orgánicos. Sin embargo, en estos casos el compuesto de acoplamiento ha sido un compuesto activado que contenía grupos activadores, tales como alílicos, bencílicos, dihaluros dobles y 1,2-dihaluros. El arte ha demostrado también que los haluros orgánicos no activados no experimentan reacciones de acoplamiento con carbonilos metálicos.

Resumen de la invención.

25. Se ha descubierto ahora que los compuestos halogenados orgánicos funcionalmente sustituidos pueden experimentar una dimerización reductiva en presencia de un agente reductor complejo olefínico metálico. Se ha descubierto asimismo que la dimerización reductiva puede efectuarse preparando el complejo olefínico metálico in situ.
- 30.



- Como particular versión de la invención, se ha descubier to que la dimerización reductiva puede llevarse a cabo dentro de unos límites de temperatura definidos para obtener elevados rendimientos del dímero. También se ha observado que la reacción del compuesto halo-orgánico con el complejo olefínico metálico a determinadas temperaturas conduce primeramente a otro complejo que, al calentarse adicionalmente a temperaturas superiores, tiene por resultado unos elevados rendimientos de dímero. Si se desea, este último complejo puede aislarse y subsiguientemente tratarse para formar el dímero deseado. Este complejo, en adelante designado por $Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p$, es una nueva composición de materia y constituye otro aspecto de esta invención.

- En consecuencia, es un objeto de esta invención preparar dímeros a partir de compuestos orgánicos halogenados funcionalmente sustituidos, en presencia de un complejo olefínico metálico. Es asimismo objeto de esta invención preparar estos dímeros mediante la reacción de estos compuestos orgánicos halogenados en presencia de un carbonilo metálico y una adecuada olefina. Otro objeto de la invención es preparar estos dímeros mediante la reacción, a elevadas temperaturas, de nuevas composiciones de materia (complejos) con estos compuestos halo-orgánicos iniciales, disolventes inertes o combinaciones de ambos.
- Detalle de la invención.

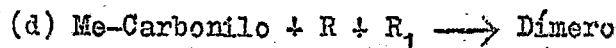
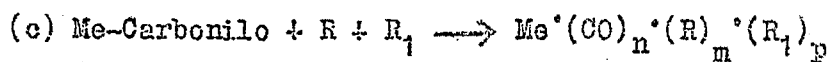
Las diversas versiones de esta invención pueden describirse mediante las siguientes reacciones:

- (a) $Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p + R_2 \longrightarrow \text{Dímero}$
- (b) $Me \cdot (CO)_q \cdot (R)_s + R_1 \xrightarrow{I} Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p \xrightarrow{II} \text{Dímero}$

376839 4 -



1970



5. en las que "dímero" indica un acoplamiento de dos compuestos halo-orgánicos mediante el desplazamiento de los grupos halógenos y fijación de los carbonos que contenían estos halógenos entre sí. Me es un metal de transición. Metales adecuados son los metales de transición de los grupos VB, VIB, VIIB o VIII de la tabla periódica. Ejemplos adecuados de estos metales son el Cr, Fe, Co, Ru, Ni, Mn, 10. Mo y W. Estos metales pueden hallarse presentes en el agente reductor en cualquier estado de valencia que sea capaz de ser oxidado, pero preferiblemente se encontrarán en el estado de valencia cero.

15. R es un compuesto orgánico insaturado (en adelante llamado olefina). Adecuadas olefinas son los alquenos, dialquenos, polialquenos, olefinas cíclicas (alquenos, dienos y polienos cíclicos), compuestos aromáticos y aralquenos. Estos compuestos pueden ser olefinas funcionalmente sustituidas no halogenadas o halogenadas, pero 20. preferiblemente serán olefinas no halogenadas o fluoro-olefinas que contengan un sustitutivo funcional.

- Adecuados alquenos son los que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente alquenos inferiores de 2 a 6 átomos de carbono, tales como propileno, buteno-2 y similares. Estos alquenos contienen preferiblemente 25. un sustitutivo funcional que no sea halógeno, tal como ciano, nitro, amino, amido, hidroxilo, ceto, mercapto, sulfona, sulfóxido, aldehído, carboxilato (es decir, ésteres alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono), anhídrido de ácido carboxílico y análogos. Ejemplos representa- 30.

376839⁵ -



- tivos de estos compuestos son el acrilonitrilo, alcohol vinílico, metacrilonitrilo, crotononitrilo, acroleína, alcohol alilo, crotonaldehído, mesitilóxido, ácido acrílico y ésteres alquilo inferiores de los citados ácidos, tales como éster metílico, etílico, butílico, etc.
5. Los dialquenos pueden contener de 3 a 12 átomos de carbono y preferiblemente de 4 a 6 y pueden ser también sustituidos, como se indica anteriormente para los alquenos. Estos dialquenos pueden ser del tipo adyacente, conjugado o aislado, como se ilustra por el 1,2-butadieno, 1,3-butadieno y 1,5-hexadieno. Además, ejemplos representativos de estos dialquenos son el 2-metil-1,3-butadieno, geraniol, nerol, citronelol, citral y similares. Las olefinas cíclicas pueden contener de 3 a 20 átomos de carbono en el anillo, pero preferiblemente contendrán de 3 a 12 y especialmente de 3 a 10. Entre estas olefinas cíclicas, son preferibles los monoenos, dienos y trienos. Todas estas olefinas cíclicas pueden ser adecuadamente sustituidas con substitutivos funcionales, tales como los mostrados anteriormente respecto a los alquenos, y en el caso de monoolefinas cíclicas, son preferibles las que contienen substitutivos funcionales. Ejemplos representativos de estas cicloolefinas son el ciclopentadieno, ciclooctadieno-1,5, cicloheptadieno, ciclobutadieno, ciclooctatetraeno, ciclododecatrieno, ciclohexadieno-1,3, cineno, limoneno, 3-meteno y similares. Las olefinas pueden ser también compuestos aromáticos, tales como benceno, bifenilo y naftaleno, tanto insustituidos como sustituidos con substitutivos funcionales como anteriormente se indican. Compuestos representativos son el benceno, bifenilo, dicloro
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

376839⁶

22



benceno, 2-naftol, 1-naftaldehído, 1-fluoronaftaleno, 2-nitronaftaleno, 1-naftamida, anilina, nitrobenceno, fenol, 2-aminobifenilo, 3-nitrobifenilo y similares.

- Los compuestos olefínicos pueden ser también
5. aralqueniilos y ardiarqueniilos, en los que ar- es una mitad aromática y la mitad alqueniílica, dialqueniílica o aromática tiene la misma definición anteriormente indicada respecto a los compuestos alquenos, dialquenos y aromáticos.
10. R₁ es un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido, del que se forma el dímero. El compuesto puede ser uno orgánico cloro, bromo o yodo y puede contener el halógeno en un átomo de carbono primario o secundario. Sin embargo, preferiblemente el compuesto
15. contiene un grupo bromo y está fijado a un carbono primario. La mitad orgánica funcionalmente sustituida puede ser una parafina (alquilo), cicloparafina (cicloalquilo), alqueniilo, cicloalqueniilo, aralquilo o aralqueniilo. El sustitutivo, además del halógeno anteriormente mencionado,
20. puede ser un ciano, hidroxilo, ácido carboxílico, carboxilato (carboxilatos alquílicos y particularmente alquílicos inferiores), halo, ceto, aldehído, nitro, amino, amido y similares. El único aspecto crítico del compuesto inicial es que contenga un grupo halo en un átomo de carbono
25. primario o secundario y esté sustituido con un sustitutivo funcional, como anteriormente se indica. Los compuestos alquilos pueden contener una mitad alquílica inferior, de 2 a 6 carbonos, y ser compuestos tales como:
30. 3-bromopropionitrilo, hidrobromuro de 3-bromopropilamina, 3-cloropropanol, 3-bromobutanol, etilenobromohidrina, ácido

376839



- 3-bromobutírico, 4-clorobutirato metílico, 3-bromopropio-
namida, 3-cloronitropentano-1, 1,3-di-bromopropano y si-
milares; o haloalcanos sustituidos, de 7 a 12 átomos de
carbono, tales como ácido 6-bromocaproico, 8-cloroocta-
nol y análogos. Los compuestos cicloalcanos pueden con-
tener de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, tales co-
mo 2-bromociclohexanol. El compuesto alqueno puede ser
un alqueno inferior (2-6) o un alqueno de 7 a 12 áto-
mos de carbono, que contenga substitutivos funcionales co-
mo anteriormente se indica. Un compuesto representativo
de esta clase es el ácido 4-clorocrotónico. Los compues-
tos cicloalquenos pueden contener de 3 a 6 átomos de
carbono en el anillo. Los compuestos aralquenos y aral-
quenos son los que contienen una mitad fenilo y una mi-
tad alquilo o alqueno, como anteriormente se describe
respecto a los alcanos y alquenos. Compuestos represen-
tativos son el cloruro p-nitro-bencílico, bromuro 2(2,4-
diclorofenil)etílico y análogos.

- R_2 es un compuesto orgánico halogenado anterior-
mente mencionado (R_1) o un disolvente inerte, tal como
acetonitrilo, dimetilformamida y similares, o una mezcla
de ambos. En el aspecto preferido de esta versión, R_2 es
igual a R_1 en el complejo y puede ser también el R_1 con
un diferente halógeno, es decir $R_1 = 3$ -bromopropionitri-
lo y $R_2 = 3$ -cloropropionitrilo; n, m y p en el complejo
son números enteros, siendo n de 0 a 5, m de 0 a 5 y p de
1 a 6. La suma de n, m y p es mayor que 1 y menor que 7;
q es un número entero de 0 a 5, s es un número entero de
1 a 6 y la suma de q y s es mayor que 1 y menos que 7.

- En los aspectos más preferidos de esta invención,

376839

- 8 -



- los metales de transición son Cr, Fe, Ni, Mn, Ru y Co y especialmente Ni; la olefina es un alcano inferior sustituido que contiene un sustitutivo ciano, hidroxilo, ceto, aldehído, amino, carboxilato o ácido carboxílico,
5. y especialmente amino, ciano e hidroxilo; el compuesto halo-orgánico es un alqueno o cicloalqueno inferior bromo-sustituido, que contiene un sustitutivo ciano, aldehído, hidroxilo, amino, amido, nitro, carboxilato o ácido carboxílico, y especialmente un alcano inferior bromo
10. que contiene un sustitutivo ciano, hidroxilo, aldehído, ácido carboxílico o amino; n y m son de 0 a 3, p es de 1 a 3, q es un número entero de 0 a 4 y s es un número entero de 1 a 3.
- Todos los materiales iniciales, es decir, Me,
15. olefina, compuesto halo, etc. pueden emplearse tal como se obtienen de sus fuentes comerciales, es decir, conteniendo impurezas normalmente asociadas a estos materiales.
- La preparación de los dímeros de acuerdo con la reacción (d) anterior representa una combinación de todas
20. las reacciones (a) a (c). Estas últimas reacciones tienen lugar in situ en la reacción (d) bajo las adecuadas condiciones de reacción. Cada una de estas reacciones se expondrá separadamente, pues, cada una de ellas representa una particular versión de esta invención.
25. La reacción (d), y como consecuencia las reacciones (a) a (c), es sorprendente e inesperada si se considera que el qrte ilustra que los compuestos halogenados no activados (es decir, no alílicos, no bencílicos, etc.) no experimentan dimerizaciones reductivas con carbonilos
30. metálicos y que en la reacción de una olefina con un car



- bonilo metálico se forma un complejo olefínico metálico. Por ejemplo, el carbonilo de níquel y el 3-bromopropionitrilo puro no experimentan una dimerización reductiva y el carbonilo de níquel con acrilonitrilo no produce un dímero, sino más bien bis-acrilonitrilo-níquel. Sin embargo, el 3-bromopropionitrilo sí experimenta una dimerización reductiva a adiponitrilo, con carbonilo de níquel en presencia de acrilonitrilo.
- 5.

- En su aspecto más amplio, el procedimiento de esta invención se representa por la reacción (a) anterior. El complejo $Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p$, puede obtenerse mediante la reacción (b) o (c) anterior, o bien se prepara in situ mediante la reacción (d). La composición de este catalizador complejo depende, en parte por lo menos, de los números de coordinación de los metales, de la actividad de la olefina y del compuesto halo-orgánico respecto a su capacidad de formar complejos con los diversos metales, y de la presencia o ausencia de grupos activadores fijados a la olefina y al compuesto halo-orgánico.
- 10.
- 15.
- 20.
- Por ejemplo, en la preparación de estos complejos, si el sustrato del compuesto orgánico halogenado (R_1) (véanse reacciones b y c) contiene grupos coordinantes que sean más activos respecto al metal que el CO y/o la olefina, el complejo formado tendrá un valor "p" en la gama más elevada de los complejos preferidos. Por ejemplo, en la reacción destinada a la preparación de adiponitrilo usando carbonilo de níquel, 3-bromopropionitrilo y acrilonitrilo, la composición de este complejo es $Ni(\text{bromopropionitrilo})_3$, siendo n y m cero en la anterior fórmula y no hallándose por consiguiente ningún carbonilo u olefina
- 25.
- 30.

376839



presente en el complejo.

- Otras composiciones complejas típicas que se obtienen en este procedimiento, tal como se describe en esta solicitud, y que son representativas de las composiciones reivindicadas de la invención, son el (cicloheptadieno)₂ Ni 3-bromopropanol, (3-bromopropionitrilo)₃ Ni, (2-bromoetanol)₃ Ni, (anhídrido maleico) Fe° (3-bromopropionamida)₂, (cicloheptatrieno) Co (CO)₂ (2-bromoetanol), (acrilonitrilo) Mn (CO)₂ (3-cloropropionitrilo), (acrilonitrilo)₃ Mo (CO) (3-bromopropionitrilo), (ciclopentadienilo) Co (CO) (3-bromo-1-nitropropano), Cr (3-bromopropilamina)₃. No se pretende que las estructuras anteriormente mostradas representen la forma en que los compuestos orgánicos se fijan al metal. La estructura se ofrece solamente para demostrar que el complejo está constituido por ciertas mitades orgánicas y el metal. Por ejemplo, el modo de fijación puede ser la coordinación del sustitutivo halogenado del compuesto R₁ con el metal y/o la fijación del grupo funcional al metal. Por ejemplo, un compuesto que contenga un halógeno y un ciano se coordinaría con el metal, con la mitad halo y ciano. Análogamente, el metal puede insertarse entre el halógeno y el carbono al que se fija.
- En el complejo, Me, R y R₁ pueden ser cualquiera de los materiales anteriormente definidos. En el complejo preferido, R₁ corresponde al compuesto insaturado no halogenado (R) del que puede obtenerse, y que puede usarse en una reacción general. Por ejemplo, si R₁ es 3-bromopropionitrilo, R será acrilonitrilo. Asimismo, en el complejo preferido de esta invención, Me R y R₁ son



Los materiales preferidos anteriormente definidos y n, m y p son de 0 a 3, 0 a 3 y 1 a 3, respectivamente.

- En la anterior reacción (a), el acoplamiento para formar el dímero se efectúa calentando el complejo
5. a 80-225°C, pero preferiblemente a 110-200°C y especialmente a 140-180°C. La reacción se efectúa calentando el complejo en un disolvente polar, en un compuesto halo-orgánico (R₁) o en una combinación de ambos. El disolvente polar puede ser un disolvente inerte, tal como la olefina (r) (es decir, acrilonitrilo), acetonitrilo, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, bis(2-metoxietiléter) y similares. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto halo-orgánico y especialmente el correspondiente al R₁ del complejo. La relación molar entre compuesto halo-orgánico y metal empleado en la reacción, es de 1:1 a 500:1, pero preferiblemente será de 3:1 a 100:1 y especialmente de 5:1 a 50:1. La presión de reacción no es crítica y adecuadamente pueden emplearse presiones inferiores o superiores a la atmosférica. La presión será tal que se mantenga una fase líquida. El producto así formado existe generalmente, por lo menos en parte, formando complejo con el subproducto haluro metálico, material inicial y/o disolvente, etc. El producto puro puede recuperarse del sistema de reacción mediante técnicas convencionales para la disociación de un complejo. Por ejemplo, el dímero que se fija al metal puede ser desplazado con otro compuesto que tenga una mayor afinidad respecto al metal que el dímero. Esto puede efectuarse, por ejemplo, mediante técnicas de extracción, tales como hidrólisis del producto de reacción, mediante reac-
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

376839



DR. 1570

- ción de este producto con éteres, fosfinas y similares. Análogamente, el complejo dímero puede disociarse también mediante calentamiento del mismo. Igualmente, el dímero puede ser liberado cambiando el estado de oxidación del metal, por ejemplo, a reducción (es decir, Ni^{+2} a Ni^0). Como variante, el dímero puede liberarse mediante destilación. En la versión preferido de este aspecto de la invención, la mezcla producto de reacción se trata con agua a temperaturas de 0 a 150°C y preferiblemente de 10 a 100°C, para solubilizar el subproducto haluro metálico en la fase acuosa así formada y para descomponer cualquier complejo orgánico, que se asienta luego en la fase orgánica. La proporción de agua no es crítica y adecuadamente puede emplearse del 0,01 al 1.000% de agua en volumen, basado en el volumen total de los reactivos, pero preferiblemente se empleará del 5 al 50% de agua. Luego puede destilarse la fase orgánica para recuperar el deseado producto dímero. Como variante, el producto dímero puede recuperarse reduciendo el complejo metálico con hidrógeno para formar el metal en su estado reducido y dímero liberado. Asimismo, el producto dímero puede recuperarse destilando el producto de reacción por medios bien conocidos en el arte de las técnicas de destilación.
- Como versión adicional de la invención, el producto dímero, o el complejo $Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p$, se prepara como se muestra en la reacción (b). El complejo olefínico Me inicial, $Me \cdot (CO)_q \cdot (R)_s$, puede prepararse adecuadamente por métodos bien conocidos en el arte de la reacción de un carbonilo metálico como una olefina. Por ejemplo, el carbonilo metálico se refluja con el adecuado

POOR
QUALITY



- compuesto olefínico hasta que la deseada reacción queda sustancialmente completada. Ejemplos de tales complejos olefínicos son los siguientes: (cinnamaldehído)₂ Ni, (ciclooctadieno)₂ Ni, (octafluoro-1,4-ciclohexadieno) Fe (CO)₃, (ciclobutadieno) Fe (CO)₃, (hexatrieno) Fe₂ (CO)₈, (m-divinilbenceno) Fe₂ (CO)₄, (metilmetacrilato) Fe (CO)₄, (anhídrido maleico) Fe (CO)₄, Δ (ciclopentadienilo) (CO) Fe (CO)₂ Ni (ciclopentadienilo) Δ , Δ (butadieno) Co (CO)₂ Δ , (ciclopentadienilo) Co (duroquinona), (acrilonitrilo) Mn₂ (CO)₉, (butadieno) Mn₂ (CO)₈, (benceno)₂ Cr, bifenilo (Cr (CO)₃)₂, (p-diclorobenceno) Cr (CO)₃, (acrilonitrilo)₃ Cr (CO)₃, (cicloheptatrieno) Cr (CO)₃, (acrilonitrilo)₃ Mo (CO)₃, (butadieno)₂ Mo (CO)₂, como asimismo los adicionales mostrados más adelante. La composición compleja de esta invención (operación 1 de la reacción b) se forma mediante reacción del complejo olefínico Me con el adecuado compuesto halo-orgánico (R₁), a temperaturas de 20 a 150°C, pero preferiblemente de 50 a 110°C. El compuesto halo-orgánico puede actuar como disolvente y como reactivo y por consiguiente la relación entre compuesto halo-orgánico y complejo olefínico Me puede ser adecuadamente de 1:1 a 100:1, pero preferiblemente será de 5:1 a 50:1 y especialmente de 10:1 a 20:1. Si se desea, puede emplearse un disolvente inerte para que actúe como disolvente. Sin embargo, es preferible que el compuesto halo-orgánico actúe como disolvente y reactivo. La presión empleada no es crítica y por consiguiente puede emplearse cualquier presión deseada, tanto inferior como superior a la atmosférica, pero preferiblemente será atmosférica. El complejo así formado (reacción b) puede reaccionarse luego, si se desea,

376839

22



- para formar el deseado dímero, como se describe anteriormente a propósito de la reacción (a). Preferiblemente, la reacción b) se lleva a cabo efectuando la operación (1) a una temperatura de 20 a 150°C (y especialmente de 50 a 110°C) para formar el complejo y calentando luego continuadamente a temperaturas de 110 a 200°C y especialmente de 140 a 180°C para formar el dímero. Si se desea, la mezcla producto puede convertirse luego esencialmente en dímero totalmente libre.
- 5.
10. Como variante, el complejo $\text{Me} \cdot (\text{CO})_n \cdot (\text{R})_m \cdot (\text{R}_1)_p$ de la reacción (b) puede formarse preparando el material inicial del complejo olefínico Me de la citada reacción (b) in situ, como se muestra en la operación (c) de la reacción. En esta reacción, el producto complejo de la operación (1) de la reacción (b) se forma adecuadamente mediante reacción de un carbonilo metálico con una olefina (R) y un adecuado compuesto halo-orgánico (R_1) a temperaturas de 20 a 150°C y especialmente de 50 a 110°C. La reacción molar entre el compuesto halo-orgánico y el metal es adecuadamente de 1:1 por lo menos, preferiblemente de 5:1 a 100:1 y especialmente de 10:1 a 50:1. La relación molar entre el compuesto olefínico y el metal es en general de 1:100 a 100:1, pero preferiblemente será de 1:1 a 20:1 y especialmente de 2:1 a 10:1.
- 15.
- 20.
25. La reacción (d) representa las reacciones generales de las operaciones (a) a (c) efectuadas in situ. Esta reacción puede realizarse a temperaturas de 20 a 200°C; sin embargo, cuando se emplean temperaturas de reacción superiores a 130°C aproximadamente al comienzo de la reacción, se forma poco producto dímero. Se supone
- 30.

- 15 -
376839



- que esto se debe a que a superiores temperaturas no se forman en ninguna proporción sustancial productos intermedios como los ilustrados en las reacciones (b) y (c). Se ha observado que, cuando la totalidad de la reacción
5. ha de efectuarse in situ, se obtienen elevados rendimientos de dímero producto, si la reacción se lleva a cabo a varias temperaturas, empezando con una temperatura relativamente baja para preparar los productos intermedios y terminando con una temperatura superior para formar el
 10. dímero del último producto intermedio (reacción (a)). En consecuencia, como otra versión de esta invención y como aspecto preferido, la reacción (d) se lleva a cabo primeramente a una temperatura de 20 a 150°C y especialmente de 50 a 110°C, durante un tiempo suficiente para permitir la formación de los diversos productos intermedios
 15. en proporciones sustanciales, calentando finalmente la reacción a temperaturas de 80 a 225°C, preferiblemente de 110 a 200°C y especialmente de 140 a 180°C. El punto en que se incrementa adecuadamente la temperatura se determina con facilidad mediante cálculo de la proporción
 20. de CO desprendido y/o mediante cambios en el color de la reacción. Generalmente, la primera fase de la reacción se lleva a cabo en 1 a 10 horas, pero preferiblemente en 1 a 5 horas. El espacio de tiempo durante el cual se lleva a cabo esta primera fase no es crítico; un tiempo de
 25. reacción demasiado corto tendrá por resultado la formación de menos producto intermedio y, como consecuencia, menos producto final. Las relaciones molares de todo el material inicial, la presión y otros factores son idénticos a los indicados a propósito de la reacción (c) ante-
 - 30.

- 6 -
376839



rior. Análogamente, el aislamiento del producto dímero se efectúa como se muestra anteriormente en relación con la reacción (a).

- En las reacciones (a), (b) y (d), en las que se forma el producto dímero final, se oxida el reactivo metálico a un superior nivel de oxidación y se forma como subproducto un haluro metálico. Este haluro presenta la forma, en parte por lo menos, de un complejo con producto y/u otro material orgánico en la mezcla. Después de la disociación, como se describe anteriormente, el haluro metálico separado puede reducirse convenientemente al nivel de oxidación original (es decir, mediante el uso de H_2) y reutilizarse para preparar el material inicial carbonilo metálico (es decir, mediante reacción del metal con CO). Como subproducto de esta reacción, se forma también un haluro de hidrógeno que puede usarse adecuadamente para preparar el deseado material inicial de compuesto halo-orgánico a partir de un precursor adecuado. Por ejemplo, el bromuro de níquel formado en la reacción puede reducirse a níquel y HBr, el níquel puede usarse para preparar $(CO)_4 Ni$ y el HBr puede reaccionarse con acrilonitrilo para formar 3-bromopropionitrilo. Por consiguiente, puede verse fácilmente que el procedimiento de esta invención puede realizarse adecuadamente de manera continua, en la que los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.
5. En las reacciones (a), (b) y (d), en las que se forma el producto dímero final, se oxida el reactivo metálico a un superior nivel de oxidación y se forma como subproducto un haluro metálico. Este haluro presenta la forma, en parte por lo menos, de un complejo con producto y/u otro material orgánico en la mezcla. Después de la disociación, como se describe anteriormente, el haluro metálico separado puede reducirse convenientemente al nivel de oxidación original (es decir, mediante el uso de H_2) y reutilizarse para preparar el material inicial carbonilo metálico (es decir, mediante reacción del metal con CO). Como subproducto de esta reacción, se forma también un haluro de hidrógeno que puede usarse adecuadamente para preparar el deseado material inicial de compuesto halo-orgánico a partir de un precursor adecuado. Por ejemplo, el bromuro de níquel formado en la reacción puede reducirse a níquel y HBr, el níquel puede usarse para preparar $(CO)_4 Ni$ y el HBr puede reaccionarse con acrilonitrilo para formar 3-bromopropionitrilo. Por consiguiente, puede verse fácilmente que el procedimiento de esta invención puede realizarse adecuadamente de manera continua, en la que los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.
10. Después de la disociación, como se describe anteriormente, el haluro metálico separado puede reducirse convenientemente al nivel de oxidación original (es decir, mediante el uso de H_2) y reutilizarse para preparar el material inicial carbonilo metálico (es decir, mediante reacción del metal con CO). Como subproducto de esta reacción, se forma también un haluro de hidrógeno que puede usarse adecuadamente para preparar el deseado material inicial de compuesto halo-orgánico a partir de un precursor adecuado. Por ejemplo, el bromuro de níquel formado en la reacción puede reducirse a níquel y HBr, el níquel puede usarse para preparar $(CO)_4 Ni$ y el HBr puede reaccionarse con acrilonitrilo para formar 3-bromopropionitrilo. Por consiguiente, puede verse fácilmente que el procedimiento de esta invención puede realizarse adecuadamente de manera continua, en la que los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.
15. Como subproducto de esta reacción, se forma también un haluro de hidrógeno que puede usarse adecuadamente para preparar el deseado material inicial de compuesto halo-orgánico a partir de un precursor adecuado. Por ejemplo, el bromuro de níquel formado en la reacción puede reducirse a níquel y HBr, el níquel puede usarse para preparar $(CO)_4 Ni$ y el HBr puede reaccionarse con acrilonitrilo para formar 3-bromopropionitrilo. Por consiguiente, puede verse fácilmente que el procedimiento de esta invención puede realizarse adecuadamente de manera continua, en la que los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.
20. El níquel puede usarse para preparar $(CO)_4 Ni$ y el HBr puede reaccionarse con acrilonitrilo para formar 3-bromopropionitrilo. Por consiguiente, puede verse fácilmente que el procedimiento de esta invención puede realizarse adecuadamente de manera continua, en la que los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.
25. Los diversos subproductos pueden regenerarse de nuevo en el sistema.

Los productos dímeros preparados de acuerdo con esta invención pueden usarse como disolventes o como intermedios para formar productos comerciales, tales como plásticos, fibras plásticas, detergentes y tintes. Las

30.



composiciones complejas reivindicadas como parte de esta invención pueden usarse adecuadamente como catalizadores para dimerizaciones, codimerización, ciclización y polimerización de monoolefinas y diolefinas, así como alquinas.

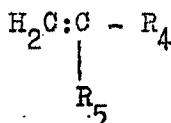
5.

Aunque la invención se ha descrito incluyendo sus diversas versiones y aspectos preferidos, lo que sigue representa una combinación de lo que ha sido descrito ya en varias partes de esta memoria con relación al aspecto más preferido de la invención, incluyendo las

10.

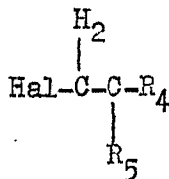
condiciones del procedimiento y materiales iniciales más preferidos; las olefinas (R) son acrilonitrilo, alcohol alilo, ácido acrílico, 3-nitropropeno, metacrilonitrilo y acroleína; estas olefinas pueden describirse mediante la siguiente fórmula estructural:

15.



en la que R₄ es CN, CH₂OH, COOH, CH₂NO₂ y CHO; y R₅ es hidrógeno, o hidrógeno o CH₃ cuando R₄ es CN. Los compuestos halo-orgánicos son 3-bromopropionitrilo, 3-cloropropionitrilo, 3-bromopropanol-1, 3-cloropropanol-1, ácido 3-bromopropanoico, ácido 3-cloropropanoico, 3-bromo-1-nitropropano, 3-cloro-1-nitropropano, 3-bromoisobutironitrilo, 3-cloroisobutironitrilo, 3-bromopropano-1-al y 3-cloropropano-1-al; los compuestos halogenados pueden presentarse por la siguiente fórmula estructural:

20.



25.

376839



en la que R_4 y R_5 son como anteriormente se indica y Hal es bromo o cloro. Los metales son Ni, Fe, Co y Cr; los carbonilos metálicos son $(CO)_4 Ni$, $(CO)_5 Fe$, $(CO)_9 Fe_2$, $(CO)_{12} Fe_3$, $(CO)_8 Co_2$ y $(CO)_6 Cr$; y los complejos

- 5. olefínicos metálicos son Ni (acrilonitrilo)₂, Ni (metacrilonitrilo)₂, Ni (acroleína)₂, Ni (ácido acrílico)₂, Fe (acrilonitrilo) $(CO)_4$, Cr (acrilonitrilo)₃ $(CO)_3$, Cr (acrilonitrilo) $(CO)_5$, Cr (acrilonitrilo)₂ $(CO)_4$, Co_2 (acrilonitrilo) $(CO)_7$, Fe (metacrilonitrilo) $(CO)_4$,
- 10. Cr (metacrilonitrilo)₃ $(CO)_3$, Cr (metacrilonitrilo) $(CO)_5$, Cr (metacrilonitrilo)₂ (CO) , Co_2 (metacrilonitrilo) $(CO)_7$, Fe (acroleína) $(CO)_4$, Cr (acroleína)₃ $(CO)_3$, Cr (acroleína) $(CO)_5$, Cr (acroleína)₂ $(CO)_4$, Co_2 (acroleína) $(CO)_7$, Fe (ácido acrílico) $(CO)_4$, Cr (ácido acrílico)₃ $(CO)_3$,
- 15. Cr (ácido acrílico) $(CO)_5$, Cr (ácido acrílico)₂ $(CO)_4$ y Co_2 (ácido acrílico) $(CO)_7$.

Los procedimientos preferidos que utilizan los materiales iniciales anteriormente indicados, son las anteriores reacciones (c) y (d). Usando acrilonitrilo,

- 20. 3-bromopropionitrilo y $(CO)_4 Ni$, por ejemplo, la reacción (d) se lleva a cabo calentando una mezcla de estos materiales primeramente a una temperatura de 50 a 100°C durante un tiempo suficiente para permitir la formación de los diversos productos intermedios en cantidades sustanciales y calentando subsiguientemente la mezcla de reacción a temperaturas de 110 a 200°C, hasta que se completa la reacción. Luego se destila la mezcla en reacción para recuperar material producto, o bien se trata con agua para separar material producto del complejo. La
- 25.
- 30. relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni es de



376839

- 10:1 a 50:1 y la relación molar entre acrilonitrilo y Ni es de 1:1 a 20:1. La reacción puede efectuarse también empleando un disolvente inerte y/o utilizando una mezcla de 3-bromopropionitrilo y 3-cloropropionitrilo, por ejemplo, una pequeña proporción del compuesto bromo y una proporción mayor del compuesto cloro. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo mejor solamente con 3-bromopropionitrilo. Análogamente, la reacción puede efectuarse con una mezcla de $(CO)_4 Ni$ y uno o más de los otros carbonilos metálicos anteriormente indicados, aunque es mejor el uso de $(CO)_4 Ni$ solamente.

15. Usando bisacrilonitrilo-níquel y 3-bromopropionitrilo, por ejemplo, se lleva cabo la reacción (c) calentando una mezcla de estos materiales como se muestra anteriormente a propósito de la reacción (d), bajo las mismas condiciones y variaciones que se indican (reacción (d)).

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración.

20. EJEMPLO 1A -

Preparación de adiponitrilo.

25. Se cargan 97,8 g de 3-bromopropionitrilo, 24,0 g de acrilonitrilo y 3,9 ml (30 milimoles) de $(CO)_4 Ni$ en un recipiente a presión de acero inoxidable, de 200 ml, que ha sido evacuado a menos de 1 mm de Hg y llenado con argón a presión atmosférica.

30. Se calienta la mezcla de reacción a 90°C durante 4 horas con agitación. Durante este tiempo se mide el desprendimiento de 2,5 litros (25°C) de gas CO. Luego se eleva la temperatura a 150°C durante 10 horas más.

376839



5. Después de enfriarse el recipiente de reacción a temperatura ambiente, se hidroliza una pequeña muestra de la mezcla de reacción con agua y se analiza mediante cromatografía gaseosa. Los productos de reacción son 2,4 g de adiponitrilo y una pequeña cantidad de propionitrilo, junto con 3-bromopropionitrilo y acrilonitrilo sin reaccionar.

10. El adiponitrilo se separa de la mezcla de reacción mediante destilación fraccional, quedando el agente reductor principalmente en su forma oxidada como residuo.

EJEMPLO 1B.

15. Análogamente, cuando el ejemplo 1A se lleva a cabo a 40 o 70°C durante 128 y 16 horas, respectivamente, en lugar de a 90°C durante 4 horas; y a 120, 180 y 200°C durante 80, 1,5 o 0,5 horas, respectivamente, en lugar de a 150°C durante 10 horas, se obtienen resultados similares.

20. Análogamente, se preparan de acuerdo con el procedimiento del anterior ejemplo 1A, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiamina, 1,6-dinitrohexano o 1,6-diaminohexano, sustituyendo el 3-bromopropionitrilo por una cantidad equivalente de 3-bromopropanol, 2-bromog etanol-, 2-bromopropionamida, 3-bromo-1-nitropropano o 3-bromopropilamina, respectivamente; sustituyendo el acrilonitrilo por una cantidad equivalente de ciclooctadieno, anhídrido maleico o ciclopentadieno, respectivamente; y sustituyendo el carbonilo de níquel por carbonilo de hierro, carbonilo de cobalto o carbonilo de cromo, respectivamente.

30. Análogamente, cuando se usa Fe, Co o Cr (o sus

376839



carbonilos) en lugar de carbonilo de Ni en el anterior ejemplo 1A, se obtienen resultados análogos.

- 5. De igual modo, cuando se usa alcohol alilo, ácido acrílico, 3-nitropropeno, metacrilonitrilo o acroleína en lugar de acrilonitrilo en el anterior ejemplo 1A, se obtienen resultados similares.

- 10. Análogamente, cuando se usan 3-bromopropanol-1, ácido 3-bromopropiónico, 3-bromo-1-nitropropano, 3-bromopropano-1-al o 3-bromoisobutironitrilo en lugar del 3-bromopropionitrilo en el ejemplo 1A anterior, se obtiene 1,6-dihidroxihexano, ácido adípico, 1,6-dinitrohexano, 1,6-hexanodial o 2,5-dimetil-1,6-dicianohexano, respectivamente.

EJEMPLO 2 -

Preparación de Ni(3-bromopropionitrilo)₃.

- 15. En un matraz de vidrio de tres cuellos y de 500 ml, provisto de condensador, agitador y embudo cuentagotas, se cargan 100 ml de 3-bromopropionitrilo y 40 ml de acrilonitrilo. Se conecta el condensador a un medidor de ensayo de gas de agua de precisión. Se calienta la mezcla de reacción con agitación a 80°C en un baño de aceite. Durante un período de 2 horas, se añaden 13,0 ml de (CO)₄Ni diluidos con 10 ml de acrilonitrilo, a la mezcla de reacción, mediante el embudo cuentagotas. Después de completarse la adición del (CO)₄Ni, se calienta la mezcla a 80°C durante 2 horas más. Durante la reacción, se mide el desprendimiento de 8,5 litros de gas CO. La solución verde oscuro, casi clara, se filtra bajo argón. Al filtrado en agitación se añaden lentamente 500 ml de benceno absoluto. Durante la adición del benceno, precipita un sólido viscoso y verde de la solución. Se agita durante toda la
- 20.
- 25.
- 30.

376839



1973

5. noche la mezcla con los sólidos. Luego se filtra bajo argón el sólido cristalino formado, se lava con benceno y n-pentano y se seca en vacío a temperatura ambiente. El sólido verde así obtenido pesa 10,5 g y se caracteriza por los siguientes datos físicos:

10. Análisis elemental: Ni = 12,7%, bromuro iónico = 35,1% (determinado mediante titulación con NO_3Ag después de disolver el complejo en agua), bromo total = 48,0%, C = 24,0%, N = 8,9% y H = 2,7%. (Los valores teóricos para el $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$ son: Br = 52,1%, Ni = 12,7%, C = 23,5%, N = 9,1%, H = 2,6%).

Color: verde claro (seco), verde más oscuro en solución.

15. Absorciones infrarrojas típicas: 2303 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 893 cm^{-1} .

Estabilidad térmica: el complejo empieza a descomponerse a una temperatura de 85°C aproximadamente.

20. Estabilidad: el complejo es soluble en disolventes coordinantes, en particular disolventes que contienen grupos nitrilos, tales como acetonitrilo, 3-bromopropionitrilo y 3-cloropropionitrilo. Es insoluble en benceno, heptano, ciclohexano y similares; se disuelve en agua con formación de 3-bromopropionitrilo como fase separada.

25. Análogamente, se preparan por el anterior procedimiento $(\text{ciclooctadieno})_2\text{Ni} \cdot (\text{3-bromopropanol})$, $(\text{2-bromoetanol})_3\text{Ni}$, $(\text{anhídrido maleico})\text{Fe} \cdot (\text{3-bromopropionamida})_2$, $(\text{cicloheptatrieno}) \cdot \text{Co} \cdot (\text{CO})_2 \cdot (\text{2-bromoetanol})$, $(\text{acrilonitrilo}) \cdot \text{Mn} \cdot (\text{CO})_2 \cdot (\text{3-cloropropionitrilo})$, $(\text{acrilonitrilo})_3\text{Mo} \cdot (\text{CO}) \cdot (\text{3-bromopropionitrilo})$, $(\text{ciclopentadienilo}) \cdot$

30.

376839



- Co·(CO)·(3-bromo-1-nitropropano) o Cr·(3-bromopropilamina)₃, usando proporciones equivalentes de los siguientes reactivos en lugar de: 3-bromopropionitrilo, acrilonitrilo y carbonilo de níquel; 3-bromopropanol, ciclooctadieno y carbonilo de níquel; 2-bromoetanol, acrilonitrilo y carbonilo de níquel; 3-bromopropionamida, anhídrido maleico y carbonilo de hierro; 2-bromoetanol, cicloheptadieno y carbonilo de cobalto; 3-cloropropionitrilo, acrilonitrilo y carbonilo de manganeso; 3-bromopropionitrilo, acrilonitrilo y carbonilo de molibdeno; 3-bromo-1-nitropropano, ciclopentadieno y carbonilo de cobalto; 3-bromopropilamina, acrilonitrilo y carbonilo de cromo.

15. Análogamente, cuando el anterior ejemplo 2 se lleva a cabo a 50, 100 o 125°C durante 16 horas, 0,5 hora o 15 minutos, respectivamente, en lugar de a 80°C durante 2 horas en ambos casos, se obtienen resultados similares.

20. Análogamente, cuando se usan las olefinas del ejemplo 1B en lugar del acrilonitrilo, se obtienen resultados similares.

EJEMPLO 3 -

Preparación de Ni(3-bromopropionitrilo)₃.

25. Se ponen en reacción 16,5 g de bis-acrilonitrilo-níquel (preparado a partir de (CO)₄Ni y acrilonitrilo, de acuerdo con G.N. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc., volumen 81, página 5310 (1959) con 100 ml de 3-bromopropionitrilo en un matraz de vidrio de 500 ml provisto de agitador magnético y condensador, a 80°C, durante 4 horas. En este tiempo, se obtiene una solución casi homogénea, verde
- 30.

376839



oscuro. Usando el mismo procedimiento de elaboración descrito en el ejemplo 2, se obtienen 36,0 g de un sólido verde cristalino que, de acuerdo con sus datos físicos, es idéntico al sólido verde producido en el ejemplo 2.

5.

Análogamente, cuando el ejemplo 3 se lleva a cabo a 50, 100 o 125°C durante 32 horas, 1 hora o 15 minutos, respectivamente, en lugar de a 80°C durante 4 horas, se obtienen resultados similares.

10.

EJEMPLO 4 -

Preparación de adiponitrilo.

15.

Se añaden 10,0 g de $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$ del ejemplo 2 y 32,6 g de 3-bromopropionitrilo en un recipiente a presión, de acero inoxidable, de 75 ml y seco, que ha sido previamente evacuado a menos de 1 mm de Hg y llenado de argón a presión atmosférica. Luego se calienta el recipiente de reacción a 150°C durante 18 horas, con agitación. Se enfría a temperatura ambiente la mezcla de reacción, se lava con 25 ml de agua y luego se analiza mediante cromatografía gaseosa lvp.

20.

Productos de reacción: 1,3 g de adiponitrilo y 0,4 g de propionitrilo.

Usando el $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$ del ejemplo 3, se obtienen resultados similares.

25.

Análogamente, se preparan 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiamina, 1,6-dinitrohexano o 1,6-diaminohexano de acuerdo con el ejemplo 4 al usarse $(\text{ciclooctadieno})_2\text{Ni} \cdot \text{3-bromopropanol}$, $(\text{2-bromoetanol})_3\text{Ni}$, $(\text{anhídrido maleico})\text{Fe} \cdot (\text{3-bromopropionamida})_2$, $(\text{ciclopentadienilo}) \cdot \text{Co}(\text{CO}) \cdot (\text{3-bromo-1-nitropropano})$ o $\text{Cr} \cdot (\text{3-bromo-1-nitropropano})$.

30.



propilamina)₃, respectivamente, en lugar de Ni(3-bromopropionitrilo)₃; y cuando se usa 3-bromopropanol, 2-bromoetanol, 3-bromopropionamida, 2-bromo-1-nitropropano o 3-bromopropilamina, respectivamente, en lugar de 3-bromopropionitrilo.

5.

Análogamente, cuando el anterior ejemplo 4 se lleva a cabo a 120, 180 o 200°C durante 144 horas, 2,25 horas o 0,5 hora, respectivamente, en lugar de a 150°C durante 18 horas, se obtienen resultados similares.

10.

EJEMPLO 5 -

Para este ejemplo, se usa el procedimiento experimental del ejemplo 4.

Carga: 10,0 g de Ni(3-bromopropionitrilo)₃, 32,6 g de 3-bromopropionitrilo y 8,0 g de acrilonitrilo.

15.

Producto de reacción obtenido: 1,9 g de adiponitrilo y 0,2 g de propionitrilo.

EJEMPLO 6 -

Para este ejemplo se utiliza el procedimiento experimental del ejemplo 4.

20.

Carga: 10,0 g de Ni(3-bromopropionitrilo)₃ y 35,0 g de 3-cloropropionitrilo.

Producto de reacción obtenido: 1,3 g de adiponitrilo y 0,3 g de propionitrilo.

EJEMPLO 7 -

25.

Se sigue el procedimiento experimental del ejemplo 4, usando 35,0 g de N-metilpirrolidona, en lugar de 3-bromopropionitrilo, para obtener 0,2 g de adiponitrilo.

EJEMPLO 8 -

30.

Para este ejemplo se usa el procedimiento experimental del ejemplo 4.



Carga: 16,5 g de bis-acrilonitrilo-níquel y 35,0 g de 3-cloropropionitrilo.

Condiciones de la reacción: 6 horas a 80°C y luego 18 horas a 150°C.

5. Como producto de reacción, se detecta cualitativamente adiponitrilo mediante cromatografía gaseosa lvp.

10. Análogamente, cuando se usa 2-bromoetanol, 3-bromo-propilamina, 3-bromopropionamida o 4-bromociclohexanol en lugar de 3-cloropropionitrilo del anterior ejemplo, se obtiene 1,4-butanodiol, 1,6-hexametilendiamina, hexanodiamina y bis(4,4-dihidroxi)-bicyclohexilo, respectivamente.

EJEMPLO 9 -

15. Usando el procedimiento experimental del ejemplo 8, se dimeriza 3-bromopropanal a 1,6-hexanodial (detectado mediante cromatografía gaseosa lvp), usando Ni(acroleína)₂ como agente reductor.

EJEMPLO 10 -

20. Usando los procedimientos experimentales y condiciones del ejemplo 8, se dimeriza 3-bromopropionitrilo a adiponitrilo, usando Ni(fumarilnitrilo)₂, Ni(cinnamaldehído)₂, (octafluoro-1,4-ciclohexadieno) Fe(CO)₃, (metilo)₃Sn-(CF₂=CF₂)Mn(CO)₅, (anhídrido maleico)Fe(CO)₄, (cloruro de vinilo)Fe(CO)₄, (acrilonitrilo)₃Cr(CO)₃, (acrilonitrilo)₃Mo(CO)₃, (ciclooctadieno)₂Ni, (cicloheptatrieno)Co(CO)₃, (acrilonitrilo)Mn(CO)₄, (acrilonitrilo)₃Mo(CO)₃, (ciclopentadienilo)Co(CO)₂ o bis-benceno-cromo como agente reductor, en lugar del bis-acrilonitrilo-níquel.

30. Análogamente, cuando se usa 3-cloropropionitrilo

376839



con los anteriores agentes reductores en lugar del 3-bromopropionitrilo, se forma adiponitrilo.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 24 de febrero de 1969, bajo el nº 801.757, accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN DIMERO DE UN COMPUESTO ORGANICO HALOGENADO FUNCIONALMENTE SUSTITUIDO; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento de preparación de un dímero de un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido, caracterizado porque comprende poner en íntimo contacto una composición de fórmula $Me \cdot (CO)_n \cdot (R)_m \cdot (R_1)_p$, en la que Me se selecciona del grupo consistente en un metal del grupo VB, VIB, VIIB y VIII de la tabla periódica, R es una olefina, R_1 es un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido, n y m son de 0 a 5 y p es de 1 a 6, siendo la suma de n, m y p superior a 1 e inferior a 7, con un compuesto seleccionado del grupo consistente en un disolvente inerte, un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido, como se

28
- 376839



indica anteriormente, y mezclas de ellos, a temperaturas de 80 a 225°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende poner en íntimo contacto $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$ con 3-cloropropionitrilo, 3-bromopropionitrilo, o un disolvente inerte, o mezclas de ellos, a una temperatura de 80 a 225°C, con la formación resultante de adiponitrilo.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque comprende poner en contacto $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$ con 3-bromopropionitrilo, a una temperatura de 110 a 200°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni de 5:1 a 50:1, con la formación resultante de adiponitrilo.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en una segunda etapa la mezcla producto resultante que contiene un complejo se trata para disociar el citado complejo.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la operación de tratamiento es una destilación o extracción con agua.

25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende poner en íntimo contacto un carbonilo metálico, en el que el metal se selecciona del grupo consistente en los grupos VB, VIB, VIIB y VIII de la tabla periódica, con una olefina (r) y un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido (R_1) como se describe anteriormente, en una relación molar entre compuesto halo-orgánico y metal de 1:1 por lo menos, y una relación molar entre olefina y metal de 1:100 a

30.

29
376839



100:1, a una temperatura de 20 a 150°C.

5. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque para preparar Ni(3-bromopropionitrilo)₃, se pone en íntimo contacto carbonilo de níquel con una olefina y con 3-bromopropionitrilo, en una relación molar entre 3-bromopropionitrilo y metal de 1:1 por lo menos, y una relación molar entre olefina y Ni de 1:100 a 100:1, a una temperatura de 20 a 150°C.

10. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque la olefina es acrilonitrilo, la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni es de 5:1 a 20:1 y la temperatura de reacción es de 50 a 110°C.

15. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque comprende el contacto de un complejo olefínico metálico de fórmula $Me(CO)_q \cdot (R)_s$ en la que Me y R son iguales que anteriormente, q es un número de 0 a 5, s es un número de 1 a 6 y la suma de q y s es superior a 1 e inferior a 7, con un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido (R₁) como se indica anteriormente, siendo la relación molar entre compuesto halo-orgánico (R₁) y metal (Me) de 1:1 a 100:1, a una temperatura de 20 a 150°C.

25. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque para preparar Ni(3-bromopropionitrilo)₃, se pone en íntimo contacto bis-acrilonitrilóníquel con 3-bromopropionitrilo, a una temperatura de 20 a 150°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni de 1:1 a 100:1.

30. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a.- caracterizado porque la temperatura de reacción es

376839

22



- 30 -

de 50 a 110°C y la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni es de 5:1 a 50:1.

5. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende combinadamente las operaciones de (a) poner en íntimo contacto un complejo olefínico metálico de fórmula $Me(CO)_q \cdot (R)_s$, en la que Me se selecciona entre el grupo consistente en un metal del grupo VB, VIB, VIIB y VIII de la tabla periódica, R es una olefina, q es un número de 0 a 5, s es un número de 1 a 6 y la suma de q y s es superior a 1 e inferior a 7, con un compuesto halo-orgánico (R_1 como se indica anteriormente) a una temperatura de 20 a 200°C, siendo la relación molar entre compuesto halo-orgánico (R_1) y metal (Me) de 1:1 a 100:1.
10. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque para preparar adiponitrilo se pone en íntimo contacto bis-acrilonitrilo-níquel con 3-bromopropionitrilo a una temperatura de 50 a 110°C y posteriormente se eleva la temperatura a 110-200°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y níquel de 5:1 a 50:1.
15. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 12ª y 13ª, caracterizado porque en una segunda etapa (b) la mezcla de producto resultante que contiene un complejo se trata para disociar el referido complejo.
20. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque la operación de tratamiento (b) es una destilación o extracción con agua.
25. 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 14ª y 15ª, caracterizado porque para preparar adiponitrilo,
- 30.

376839

22 AB



se efectúan combinadamente las operaciones de (a) poner en íntimo contacto bis-acrilonitrilo-níquel con 3-bromopropionitrilo a una temperatura de 20 a 200°C, siendo la relación molar entre 3-propionitrilo y níquel de 1:1 a 100:1, para formar una mezcla producto que contiene un complejo; y (b) el tratamiento de dicha mezcla producto para disociar el referido complejo.

5. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado porque los materiales reaccionan a una temperatura de 50 a 110°C y subsiguientemente se eleva la temperatura a 110-200°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni de 5:1 a 50:1, y la operación de tratamiento (b) es una destilación o extracción con agua.

10. 18ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende el íntimo contacto de un carbonilo Me, en el que Me se selecciona entre el grupo consistente en un metal del grupo VB, VIB, VIIB y VIII de la tabla periódica, con una olefina y un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido, a una temperatura de 20 a 200°C, en el que la relación molar entre el compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido y Me es por lo menos, de 1:1 y la relación molar entre la olefina y Me es de 1:100 a 100:1.

15. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque la temperatura inicial de reacción es de 50 a 110°C y se eleva subsiguientemente a 110-200°C.

20. 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 18ª, caracterizado porque para preparar adiponitrilo,



376839

se pone en íntimo contacto $(CO)_4Ni$, 3-bromopropionitrilo y acrilonitrilo a una temperatura de 20 a 200°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni de 1:1 por lo menos, y la relación molar entre acrilonitrilo y Ni de 1:100 a 100:1.

5.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación

20ª, caracterizado porque la temperatura inicial de reacción es de 50 a 110°C y subsiguientemente se eleva a 110-200°C, siendo la relación molar entre 3-bromopropionitrilo y Ni de 5:1 a 50:1 y la relación molar entre acrilonitrilo y Ni de 1:1 a 20:1.

10.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación

18ª, caracterizado porque en una segunda etapa la mezcla producto resultante que contiene un complejo se trata para disociar el citado complejo.

15.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación

22ª, caracterizado porque la temperatura inicial de reacción de la primera etapa es de 50 a 110°C y subsiguientemente se eleva a 110-200°C.

20.

24ª.- Procedimiento de preparación de un dímero de un compuesto orgánico halogenado funcionalmente sustituido; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 ABR. 1970

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

GOMEZ ACEBO Y MODEY
s. o. Firmados E. Hernández Ruiz