

376841

PATENTE DE INVENCIÓN

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

Case 1003.

376841
Memoria Descriptiva



sobre:

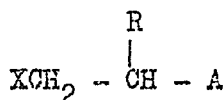
PROCEDIMIENTO PARA LA DIMERIZACIÓN POR REDUCCIÓN.

Solicitante

HALCON INTERNACIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en : 2 Park Avenue, NEW YORK, N.Y. 10016, EE. UU. de A.

Extracto de la descripción.

Procedimiento para la dimerización por reducción de un compuesto de fórmula:

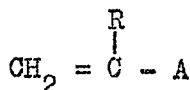


5. en la que X es Cl, Br o I, R es H o alquilo inferior y

376841

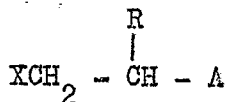


5. A es $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{CR}$ o $-\text{CONR}_2$, usando como agente reductor hierro o níquel de valencia cero, o sus compuestos. La invención se relaciona especialmente con un procedimiento general para la producción de dímeros lineales de compuestos de fórmula:



mediante hidrohlogenación, en primer lugar a

10.



seguida de la dimerización por reducción.

Fundamento de la invención.

15. Esta invención se relaciona con un procedimiento para la dimerización por reducción de compuestos halo-orgánicos particulares y, en particular, proporciona un procedimiento para la preparación de compuestos valiosos, tales como adiponitrilo, partiendo de compuestos económicos y fácilmente obtenibles, tales como acrilonitrilo.

20.

El adiponitrilo es un compuesto químico de importancia potencial muy grande, puesto que se convierte esencialmente en hexametilén diamina mediante procedimientos directos. La hexametilén diamina es, por supuesto, un componente del nylon 6, 6.

25.

Actualmente, el grueso de la hexametilén diamina se prepara mediante la costosa vía de preparar, primeramente, ácido adípico y convertir luego este ácido en hexametilén diamina. En vista de los elevados

376841

24



costos asociados a la vitada vía, los expertos en el arte han dedicado mucho tiempo y energía para crear otras vías menos costosas.

- El acrilonitrilo ha pasado a constituir un
5. producto químico económico y fácilmente obtenible, ha biéndose dedicado grandes esfuerzos a preparar satisfactoriamente adiponitrilo a partir de acrilonitrilo, mediante dimerización lineal por medio de procedimientos de hidrodimerización. Sin embargo, tales métodos
10. no han resultado ser completamente satisfactorios, puesto que en las dimerizaciones lineales los rendimientos son muy bajos y tienden a producirse también elevadas proporciones, tanto del polímero, como del dímero ramificado. En la patente estadounidense nº 3.225.083,
15. por ejemplo, se ilustran dimerizaciones lineales en las que se usan catalizadores fosfínicos terciarios aromáticos, pero éstos producen, en el mejor de los casos, sólo pequeñas proporciones de dímero lineal. Las hidrodimerizaciones producen mejores rendimientos de
20. adiponitrilo, pero inevitablemente se producen también elevadas proporciones de propionitrilo, haciendo así al procedimiento económicamente inatractivo. Por ejemplo, la patente británica nº 1.079.696, muestra una hidrodimerización usando un catalizador de rutenio, que
25. produce rendimientos en productos lineales inferiores al 50%, basado en el acrilonitrilo consumido.

También se han ilustrado hidrodimerizaciones en las que se usan amalgamas de metales alcalinos, pero en tales hidrodimerizaciones los rendimientos bajos y las grandes ineficiencias han constituido las desven

30.

376841

24



5. tajas principales. La patente estadounidense número 3.215.726 trata de proporcionar una mejora mediante el uso de beta-halopropionitrilo en combinación con acrilonitrilo en el sistema de amalgamas de metales alcalinos, pero muestra todavía una elevada producción de propionitrilo y rendimientos deficientes en adiponitrilo, a pesar del uso de procedimientos y reactivos costosos. Los procedimientos de hidrodimerización electrolíticos presentan los problemas inherentes al uso de pilas electrolíticas (un costo de inversión proporcional para una capacidad incrementada en lo que respecta a las pilas electrolíticas) y costos de energía superiores.

10. La propagación de las cadenas carbonadas mediante el acoplamiento por reducción de dos grupos es bien conocida en el arte. Se ha efectuado el acoplamiento orgánico, por ejemplo, por conocida reacción de Wurtz, en la que se acopla un haluro orgánico en presencia de sodio metálico. Análogamente, se han acoplado compuestos halo-orgánicos activados por grupos tales como alílicos, bencílicos, di-haluros dobles y 1-2-dihaluros.

15. Por ejemplo, en la patente británica número 858.514, se muestra el acoplamiento de compuestos cianos alílicos cloro-sustituídos. Sin embargo, no se muestra el acoplamiento de halo-compuestos sin activar.
20. Solicitudes relacionadas.

25. La presente solicitud es una continuación en parte de las solicitudes copendientes números 801.757, depositada el 24 de febrero de 1969, y 801.758, deposi-
- 30.

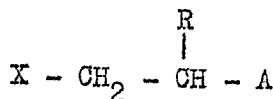


tada en igual fecha. **376841**

Resumen de la invención.

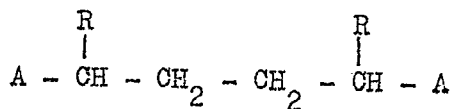
De acuerdo con la presente invención, se acopla un compuesto orgánico, de fórmula

5.

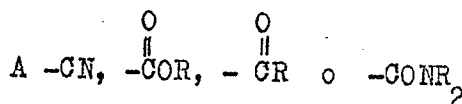


mediante reacción en fase líquida, a unos 50-250°C, con níquel o hierro o compuestos de ellos de valencia cero, para obtener el producto acoplado

10.



siendo:

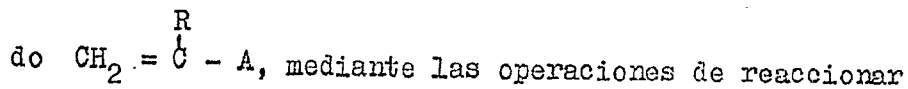


15.

R hidrógeno o alquilo inferior (1 a 4 átomos de carbono) y X cloro, bromo o yodo. En la versión que, con mucho, es la más preferida, se prepara el adiponitrilo mediante el acoplamiento de 3-halopropionitrilo y especialmente 3-bromopropionitrilo.

20.

En una práctica particular, el citado producto acoplado se prepara partiendo del compuesto insaturado



25.

dicho compuesto insaturado con HX para producir $XCH_2 - \overset{\overset{R}{|}}{CH} - A,$

seguido del acoplamiento de este último producto. Los compuestos $CH_2 = \overset{\overset{R}{|}}{C} - A,$ en los que R y A se definen como anteriormente, experimentan una adición anti-Markownikoff de HX, lo cual es esencial para obtener el producto halo-

376841



orgánico, que se acopla para formar el derivado lineal saturado del material insaturado anteriormente referido.

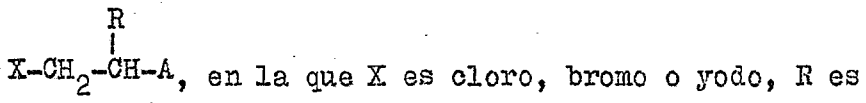
Aunque la invención tiene un amplio campo de aplicaciones, en una práctica especialmente ventajosa se proporciona un procedimiento para producir adiponitrilo, es decir: $N=C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C=N$, a partir de 3-halo-propionitrilo. Naturalmente, se entenderá que el adiponitrilo es fácilmente convertido en hexametilén diamina por técnicas conocidas.

5.
10.

Detalles de la invención.

A. El compuesto halo-orgánico.

El compuesto halo-orgánico tiene la fórmula:



15.
20.
25.

hidrógeno o alquilo C_1-C_4 y A es $-CN$, $-\overset{O}{\parallel}COR$, $-\overset{O}{\parallel}CR$ o $-CONR_2$. Ejemplos de tal compuesto son el 3-bromopropionitrilo, 3-cloro-propionitrilo, 3-yodopropionitrilo, 3-bromo-2-metil-propionitrilo, 3-cloro-2-metil-propionitrilo, 3-yodo-2-metil-propionitrilo, ácido 3-bromopropiónico, ácido 3-cloro-propiónico, ácido 3-yodo-propiónico, propionato 3-bromo-metílico, propionato 3 cloro-metílico, propionato 3-yodo-metílico, 3-bromo-propionamida, 3-cloro-propionamida, 3-yodo-propionamida, metil(2-bromoetil)-cetona, metil(2-yodoetil)cetona, metil(2-cloroetil)cetona.

B. Preparación del compuesto halo-orgánico.

Los compuestos halo-orgánicos que se acoplan de acuerdo con la presente invención, se preparan muy adecuadamente mediante adición de haluro de hidrógeno

376841

24 FEB 1951



al precursor insaturado, es decir: $\text{CH}_2=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{A} + \text{HX} \longrightarrow$

$\text{XCH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{A}$, donde X, R y A tienen el significado anteriormente indicado. Naturalmente, son posibles otros métodos, que podrían usarse en la práctica de la presente invención.

5.

La adición de haluro de hidrógeno se lleva a cabo ventajosamente pasando tal haluro en contacto con precursor insaturado líquido en condiciones moderadas, es decir, a 10-100°C, por ejemplo. El haluro de hidrógeno puede ser líquido o gaseoso.

10.

Pueden emplearse todas las técnicas en fase vapor, pero no son preferibles.

15.

Pueden usarse catalizadores, tales como los descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 2.524.020.

20.

Preferiblemente, el haluro de hidrógeno gaseoso se pasa al compuesto insaturado líquido hasta que cesa sustancialmente la reacción de adición, por ejemplo, de 5 minutos a 10 horas, recuperándose seguidamente el beta-halo-compuesto producto, $\text{X}-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{A}$, mediante destilación directa.

25.

C. El agente reductor.

El acoplamiento por reducción de la presente invención se lleva a cabo en presencia de metal de hierro o níquel y/o en presencia de un compuesto de hierro o níquel de valencia cero.

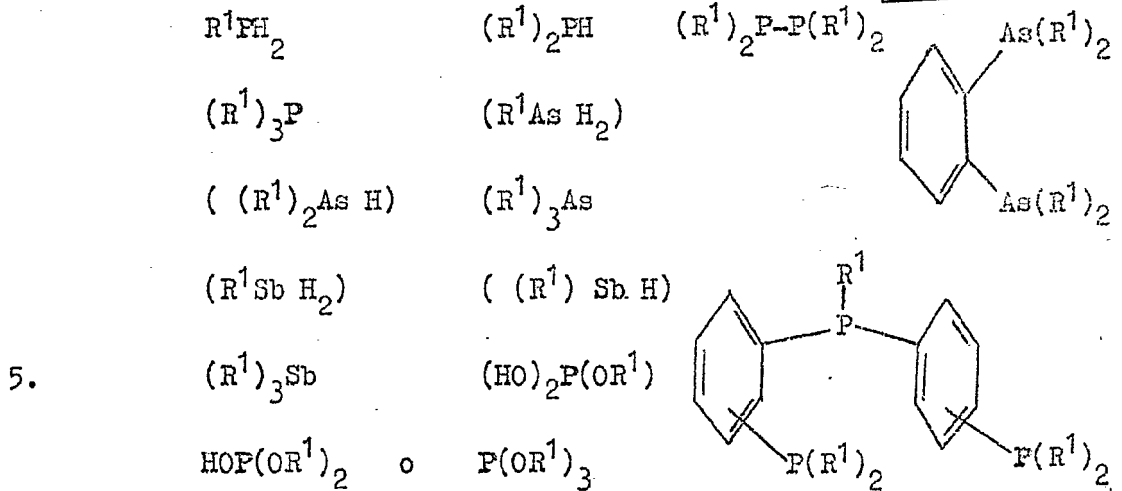
En lo que respecta al agente de acoplamiento,



376841

- la práctica más preferida, con mucho, de la invención, implica el uso de hierro metálico como agente de acoplamiento. Además, es preferible, pero no esencial, que el hierro se añada en forma finamente dividida, por ejemplo, como polvo de hierro. También ha resultado ser eficaz en el procedimiento de la invención el hierro en forma de mayor volumen, por ejemplo, como láminas o grandes partículas. El hierro puede formarse in situ, como mediante descomposición de un compuesto precursor.
5. El níquel metálico, que es el agente de acoplamiento me
menos preferido en el procedimiento de la invención, puede emplearse en forma finamente dividida, como por ejemplo, en polvo, o bien puede proporcionarse en forma de mayor volumen.
10. El agente de acoplamiento puede estar compuesto también de una mitad de níquel o hierro de valencia
cero y un ligante, o una mitad de carbonilo de níquel o hierro y un ligante, como se expone en la copendiente solicitud nº 801.757, depositada el 24 de febrero de
15. 1969, de la que la presente solicitud es una continuación en parte.
20. La mitad ligante del agente de acoplamiento puede ser cualquier base de Lewis, tal como fosfinas, fosfitos, haluros fosforosos, aminas, piridinas, o-fenantrolinas, arsinas y estibinas.
25. Las fosfinas, arsinas, estibinas y fosfitos pueden representarse adecuadamente por las siguientes fórmulas generales:

- 9 -
376841



- Los diversos grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes en cada ligante, pudiendo ser un grupo alifático, aromático, aralquilo, alicíclico, fenoxilo o fenileno, tanto sustituidos como insustituidos. El grupo alifático puede ser un radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, butilo, heptilo, decilo y similares, y puede ser sustituido con un grupo tal como alcoxilo inferior, hidroxilo (metoxilo, propoxilo) y ciano. Preferiblemente, el grupo alifático será un grupo alquilo inferior que contenga de 1 a 5 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, butilo y similares. El grupo aromático puede ser fenilo o un fenilo sustituido, tal como metoxifenilo, hidroxifenilo, cianofenilo y análogos. El grupo aralquilo puede ser un bencilo, fenetilo, fenilpropilo y similares o grupos aralquilos sustituidos que contengan los sustituyentes anteriormente indicados. El grupo alicíclico puede ser un cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono, tal como ciclopropilo, ciclohexilo y análogos o un alicíclico sustituido, tal como con un alquilo inferior,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

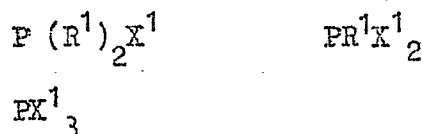
376841



un alcoxilo inferior y análogos. El grupo fenoxilo o fenileno puede estar convenientemente sustituido con un ciano, hidroxilo, alcoxilo inferior y similares.

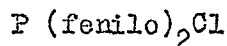
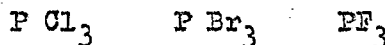
Los ligantes del agente reductor de haluro

5. fosforoso pueden indicarse por las siguientes fórmulas:

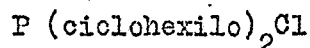
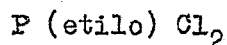


en las que X¹ puede ser bromo, cloro o fluor. El grupo R¹ puede ser un grupo alquilo inferior fenilo de 1 a 6 átomos de carbono o un cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono en el anillo. Ejemplos representativos de tales haluros fosforosos son los siguientes:

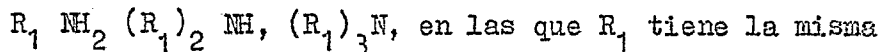
10.



15.



Los ligantes aminos pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias de fórmula general:



20.

en las que R₁ tiene la misma definición que el grupo R¹ para las fosfinas, etc., mostrado anteriormente, y en especial alquilo inferior de 3 a 6 átomos de carbono, tales como propilo, pentilo y similares. Los sustituyentes alifáticos de las aminas secundarias y terciarias pueden ser iguales o

25.

diferentes. Ejemplos representativos de las diversas aminas son la dietilamina, trietilamina, dipropilamina, isopropilamina, n-butilamina, tributilamina, diamilamina,

POOR QUALITY

- 11 -
376841



5. 2-metil-4-hexilamina, 2-etilhexilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina y análogas. Las aminas pueden ser también alicíclicas que contengan de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, tales como ciclopropilamina, (ciclohexilmetil)amina y análogas. Las aminas pueden ser también aminas aromáticas, tales como anilina y p-fenilendiamina.

10. Los ligantes pueden ser también aminas heterocíclicas, tales como piridina y o-, m- o p-fenantrolinas.

15. En el aspecto más preferido de esta práctica de la invención, la mitad ligante del agente reductor contiene fósforo trivalente y un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, un alquilo sustituido (de 1 a 8 carbonos), un cicloalquilo no sustituido, de 3 a 6 átomos de carbono, fenilo, un alquilideno inferior (1 a 3 átomos de carbono), un monoalquilo, dialquilo o trialquilo inferior, fenoxilo, fenilo o fenileno y combinaciones de todos ellos. Ejemplos representativos de los ligantes más preferidos de esta invención son, por consiguiente, los siguientes:

20.

25. $P(\text{etilo})_3$, $P(\text{n-octilo})_3$, $P(\text{etilciano})_3$, $P(\text{ciclohexilo})_3$, $P(\text{fenilo})_3$, $P(\text{fenilo})_2 \text{Cl}$, $P-\sqrt{\text{N}}-(\text{butilo})_2$, $P(\text{O-fenilo})_3$, $P(\text{t-butilo})_3$, $(\text{fenilo})_2 P-(\text{CH}_2)_2-P(\text{fenilo})_2$ y $(\text{fenilo})_2 P-(\text{o-fenileno})-P(\text{fenilo})_2$, $P \text{Cl}_3$, $\text{Sb}(\text{n-butilo})_3$ o $\text{As}(\text{fenilo})_3$

30. Los agentes reductores preferidos son los que contienen carbonilo. Ejemplos representativos de los agentes reductores de esta versión de la invención, son los siguientes:



376841

$\angle \text{P}(\text{fenilo})_3 \text{Ni}(\text{CO})_3$, $\angle \text{P}(\text{n-butilo})_3 \text{Ni}(\text{CO})_2$
 $\angle \text{P}(\text{etilciano})_3 \text{Ni}(\text{CO})_2$, $\angle \text{P}(\text{etilciano})_3 \text{Ni}(\text{CO})$
 $\angle \text{P}(\text{N-etilo})_2 \text{Ni}(\text{CO})_2$, $\angle \text{PCl}_3 \text{Ni}$, $\angle \text{PF}_3 \text{Ni}$,
 $\angle (\text{fenilo})_2 \text{P}(\text{CH}_2)_2 \text{P}(\text{fenilo})_2 \text{Ni}(\text{CO})_2$,

5. $\angle \text{P}(\text{fenilo})_3 \text{Ni}(\text{acrilonitrilo})_2$, $\angle \text{P}(\text{n-butilo})_3 \text{Ni}(\text{duroquinona})$

$\angle \text{Ni}(\text{o-fenantrolina})_3 \text{Ni}_2(\text{CO})_6$, $\angle \text{Sb}(\text{n-butilo})_3 \text{Ni}(\text{CO})_2$

10. $\angle \text{As}(\text{fenilo})_3 \text{Ni}(\text{CO})_2$, $\angle \text{P}(\text{ciclohexilo})_3 \text{Fe}(\text{CO})_3$,
 $\angle \text{P}(\text{fenilo})_3$ -

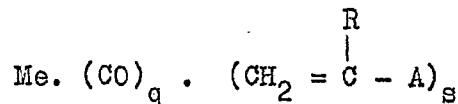
$\text{Fe}(\text{CO})_4$, y $\angle \text{P}(\text{fenilo})_3 \text{Fe}(\text{CO})_3$.

El agente de acoplamiento puede ser también un complejo olefínico metálico de níquel o hierro, formado in situ o realizado como se indica en la solicitud copendiente nº 801.758, depositada el 24 de febrero de 1969, de la que la presente solicitud es una continuación en parte.

15.

En esta versión de la invención, el agente de acoplamiento es un complejo olefínico metálico representado por la fórmula:

20.



en la que Me es Fe o Ni, q es un número entero de 0 a 4, s es un número entero de 1 a 3 y R y A tienen el significado anteriormente indicado.

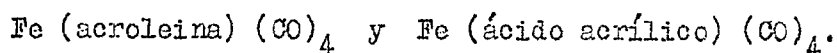
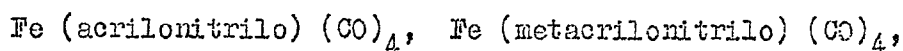
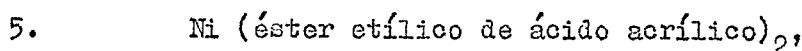
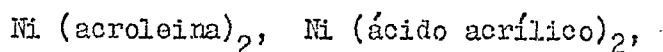
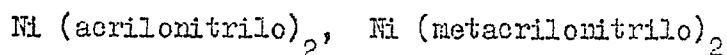
25.

Ejemplos representativos de los agentes de

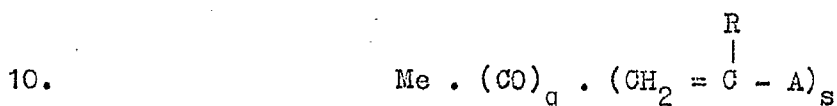


1970

acoplamiento complejos olefínicos metálicos de esta versión, son los siguientes:



El complejo olefínico metálico



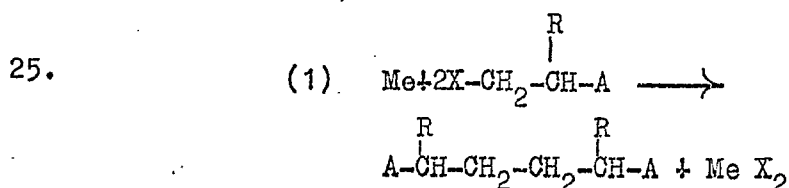
puede prepararse adecuadamente por métodos bien conocidos en el arte para la reacción de un carbonilo metálico con una olefina. Por ejemplo, el carbonilo metálico se refluja con el compuesto olefínico adecuado, hasta

15. que la reacción deseada queda sustancialmente completada. Como variante, el complejo puede prepararse in situ, introduciendo el carbonilo metálico en la olefina en la zona de reacción de acoplamiento, a la que se añade también el compuesto halo-orgánico.

20. D. La reacción de acoplamiento.

Las diversas prácticas de la invención pueden definirse mediante las siguientes ecuaciones generales:

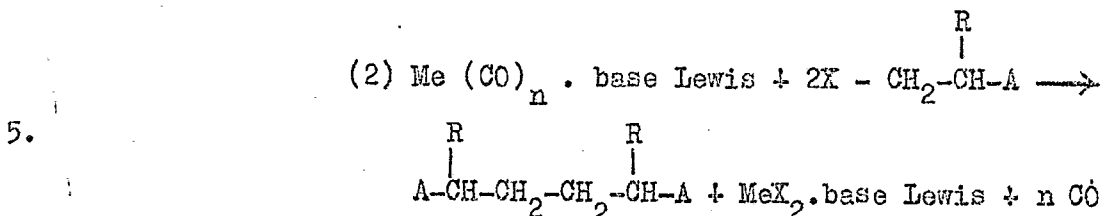
a) agentes de acoplamiento de hierro o níquel metálicos:



376841

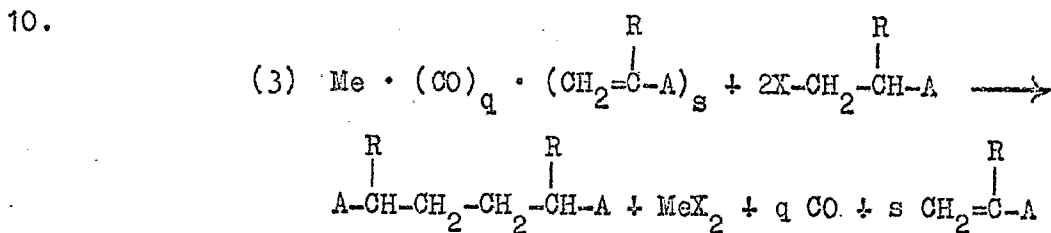


b) agentes de acoplamiento complejos que contienen bases Lewis:



donde n es 0 - 5.

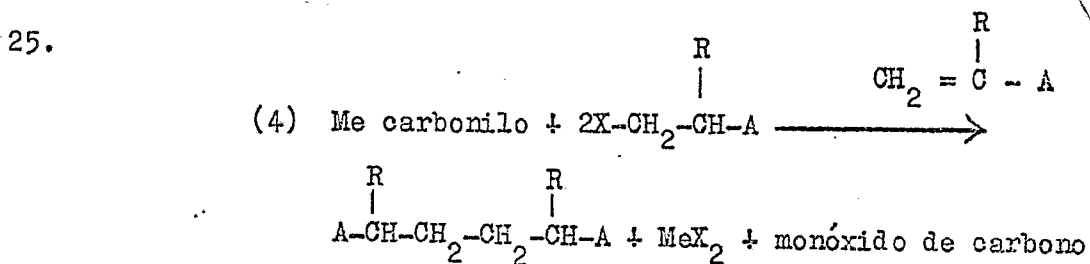
c) agentes de acoplamiento complejos olefinicos metálicos formados in situ:



15. Preferiblemente, las reacciones expuestas en las ecuaciones (1), (2) y (3), se llevan a cabo en presencia de un compuesto olefinicamente insaturado,

20. $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{A}$, con lo que se consiguen rendimientos y selectividades acentuados. Debe destacarse que este compuesto olefinico es preferiblemente, pero no necesariamente, el precursor del compuesto halo-orgánico que se acopla.

d) agentes de acoplamiento complejos olefinicos metálicos formados in situ:



- 15 -
376841

24



En cada uno de los casos anteriores, Me, X, R, A, q y s son como anteriormente se definen.

5. Todos los materiales iniciales, es decir, el Ni, Fe, base Lewis, compuesto olefínico, compuesto halo-orgánico, HX y similares, pueden emplearse tal como se obtienen de fuentes comerciales, es decir, conteniendo impurezas normalmente asociadas a estos materiales.

10. La preparación del producto acoplado de acuerdo con la reacción (4) anteriormente descrita procede a través de una formación in situ del complejo olefínico metálico. La formación de producto acoplado mediante esta reacción es completamente sorprendente cuando se considera que el arte ilustra que los compuestos halogenados no activados (es decir, no alílicos, no bencílicos, etc.) no experimentan dimerizaciones por reducción con carbonilos metálicos y que en la reacción de una olefina con un carbonilo metálico, se forma un complejo olefínico metálico. Por ejemplo, el carbonilo de níquel y el 3-bromopropionitrilo puro no experimentan una dimerización por reducción y el carbonilo de níquel con acrilonitrilo no produce un dímero, sino que da más bien bis-acrilonitrilo-níquel. Sin embargo, el 3-bromopropionitrilo sí experimenta una dimerización por reducción a adiponitrilo, con carbonilo de níquel en presencia de acrilonitrilo.

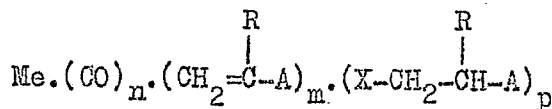
25. En cada una de las ecuaciones generales anteriormente mostradas para el producto acoplado, se supone que se forma un nuevo compuesto intermedio que se reajusta en la operación de reacción final para formar

30.

376841



los productos anteriormente mostrados. Este compuesto intermedio puede representarse por la fórmula:



5. en la que n y m son números enteros de 0 a 5, p es un número entero de 1 a 6 y la suma de n, m y p es superior a 1 e inferior a 7. Estos compuestos se consideran nuevos y se describen y reivindican en la solicitud copendiente nº 801.757, depositada el 24 de febrero de 1969. Me, R, A y X tienen el significado anteriormente indicado.
- 10.

El agente de acoplamiento se incorpora en el sistema de reacción en una proporción suficiente para permitir el acoplamiento por reducción deseado. Por

15. "acoplamiento por reducción", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, se entiende un acoplamiento de dos moléculas del compuesto halo-orgánico mediante el desplazamiento de los halógenos y la fijación de los carbonos que contenían estos halógenos, entre sí. Cuando se emplea un solo compuesto halo-orgánico, el producto acoplado representará un dímero reducido del precursor del compuesto halo-orgánico. Cuando se emplee una mezcla de diferentes compuestos halo-orgánicos, el producto acoplado representará una mezcla de dímeros de los precursores de cada uno de los halo-compuestos así como co-dímeros.
- 20.
- 25.

E. Condiciones de la reacción de acoplamiento.

- El acoplamiento por reducción se lleva a cabo en fase líquida, siendo suficiente la presión total del sistema para mantener la fase líquida, por ejemplo, de
- 30.



0,1 a 4.000 atmósferas aproximadamente, y preferiblemente de 1 a 100 atmósferas. Preferiblemente, se empleará una atmósfera inerte, por ejemplo, N_2 , argón, CO_2 , helio o similares. Sin embargo, con catalizadores de compuestos carbonilos, es preferible una atmósfera de CO.

5.

La temperatura de reacción puede variar entre 50 y 250°C, deseablemente entre 80 y 200°C y preferiblemente entre 100 y 175°C. El tiempo de reacción es suficiente para conseguir la conversión deseada y los tiempos de reacción adecuados varían entre 1 minuto y 50 horas aproximadamente, deseablemente entre 30 minutos y 40 horas y preferiblemente entre 2 y 20 horas.

10.

En una práctica especialmente preferida de la invención, el precursor que forma, tras la adición de haluro de hidrógeno, el compuesto halo-orgánico funcionalmente sustituido, se incorpora en el sistema de reacción.

15.

Por ejemplo, en el caso del 3-halopropionitrilo, es ventajoso incorporar acrilonitrilo en el sistema de reacción para reducir la producción de propionitrilo.

20.

Pueden emplearse disolventes, siendo preferibles los materiales que se forman durante la reacción. Por ejemplo, el adiponitrilo o propionitrilo son disolventes preferidos en el acoplamiento de 3-halopropionitrilo. Sin embargo, pueden emplearse otros disolventes, como los ilustrados por el benceno, acetonitrilo, ácido acético, acetato etílico, clorobenceno, benzonitrilo,

25.

heptano, dimetil-formamida, dioxano, ciclohexano, tetra-

30.

37684 1 24



hidrofurano, trietilen glicol y similares.

Mezclas adecuadas para efectuar el acoplamiento por reducción pueden tener la siguiente composición ilustrativa, en peso, sobre una base libre de agentes de acoplamiento:

5.

	<u>Límites amplios</u>	<u>Deseados</u>	<u>Preferidos</u>
Compuesto halo-orgánico..	10-100%	20-99%	50 - 98%
Precursor del compuesto			
halo-orgánico	0- 90%	1.0-80%	2 - 50%
Disolvente	0 - 90%	0-40%	0 - 10%

10.

Quando se emplea el precursor insaturado del compuesto halo-orgánico en la mezcla de reacción, es frecuentemente ventajoso emplear inhibidores de polimerización para evitar la formación de polímero. Estos inhibidores no obstaculizan las reacciones de acoplamiento y suprimen eficientemente la formación de polímero. Ilustrativamente, los inhibidores se usan en proporciones que varían entre el 0,01 y el 10% en peso aproximadamente, basado en dicho precursor insaturado. Ejemplos específicos de inhibidores incluyen a la hidroquinona, azul de metileno, p-nitrosodimetil anilina, metoxifenol, di-t-butil-para-cresol y similares.

15.

20.

F. Separación de la mezcla producto.

25.

La reacción de acoplamiento puede efectuarse de acuerdo con procedimientos continuos o por cargas.

En los procedimientos por cargas, los reactivos se cargan en la zona de reacción y se calienta la mezcla de reacción a la temperatura de reacción durante el tiempo deseado.

30.

376841



En procedimiento continuos, puede emplearse una zona o una serie de ellas, mantenidas en condiciones de reacción esencialmente estables. Los reactivos se añaden continuamente y la mezcla de reacción se retira también continuamente.

5.

En cada uno de los citados procedimientos, la mezcla de reacción contiene el producto acoplado,

es decir, $A-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-A$, el agente de acoplamiento en forma de haluro, es decir, FeX_2 o NiX_2 , pudiendo contener disolvente, halo-compuesto no reaccionado y/o agente de acoplamiento, el precursor de halo-compuesto insaturado e igualmente una pequeña proporción de sub-producto.

10.

15.

En una operación adecuada, la mezcla de reacción se resuelve por destilación fraccionada. Los componentes orgánicos se separan entre sí mediante destilación fraccionada en una columna o en una serie de ellas. Como la mezcla de reacción contiene al agente

20.

de acoplamiento en forma de haluro y puede contener algún polímero, los aparatos de vacío con superficie raspada son adecuados para separar volátiles de sólidos en la mezcla de reacción. Los sólidos pueden desecharse o pueden elaborarse por procedimientos conocidos para

25.

la recuperación del agente de acoplamiento y valores haluros.

30.

En otra operación adecuada, la mezcla de reacción puede resolverse mediante procedimientos de extracción y destilación. Por ejemplo, la mezcla de reacción puede ponerse en contacto con agua y la mezcla de fases :

376841

24



5. resultante separarse en una fase orgánica que contiene el grueso de los constituyentes orgánicos y una fase acuosa que contiene al FeX_2 o al NiX_2 . La fase acuosa contendrá algunos materiales orgánicos, que pueden recuperarse mediante destilación y/o extracción con benceno o disolvente análogo. El FeX_2 o el NiX_2 pueden desecharse o recuperarse y convertirse en HX y agente de acoplamiento, por procedimientos conocidos. Los materiales orgánicos son fácilmente resueltos por destilación fraccionada.
- 10.

Pueden emplearse y resultarán evidentes otras técnicas.

Producción de adiponitrilo.

15. La presente invención es especialmente útil para la producción de adiponitrilo y pueden conseguirse selectividades de reacción y rendimientos extraordinariamente elevados.

20. En esta versión de la invención, el compuesto halo-orgánico es 3-bromopropionitrilo, 3-cloropropionitrilo o 3-yodopropionitrilo o mezclas de ellos. Es preferible el compuesto de bromo. En cuanto al agente de acoplamiento, es preferible el hierro metálico en forma finamente dividida.

25. En una primera operación, se pasa haluro de hidrógeno a acrilonitrilo líquido hasta que cesa sustancialmente la absorción de haluro de hidrógeno. El 3-halopropionitrilo resultante se emplea en las reacciones de acoplamiento descritas más adelante.

30. En una práctica, el 3-halopropionitrilo y el agente de acoplamiento se cargan en el reactor, se ca-

POOR
QUALITY



5. lientan a la temperatura de reacción adecuada y se mantienen a esta temperatura hasta el completamiento de la reacción, tras lo cual se separa la mezcla por procedimientos de destilación y/o extracción para recuperar el producto. En esta técnica, el acrilonitrilo se añade ventajosamente con el 3-halopropionitrilo para acentuar la selectividad al adiponitrilo deseado. El agente de acoplamiento en forma de compuesto haluro puede recuperarse y desecharse o convertirse a su forma original para su reutilización.
- 10.

- En una práctica variante, el procedimiento se lleva a cabo de acuerdo con prácticas continuas. Se carga un reactor con 3-halopropionitrilo, acrilonitrilo y agente de acoplamiento y se calientan a la temperatura de reacción. Se añaden continuamente acrilonitrilo y 3-halopropionitrilo y agente de acoplamiento y se separa continuamente mezcla de reacción líquida. Esta mezcla de reacción líquida se separa por destilación y/o extracción con reciclo de halopropionitrilo y acrilonitrilo, recuperación de adiponitrilo producto y desecho o recuperación, regeneración y reciclo de agente de acoplamiento.
- 15.
- 20.

- Resultarán evidentes otros procedimientos para los expertos en el arte, cuyas variantes pueden utilizarse. Por ejemplo, el compuesto halo-orgánico que se acopla no precisa añadirse como tal, sino que puede formarse in situ, como mediante la reacción de haluro de hidrógeno y precursor adecuado.
- 25.

- En los siguientes ejemplos, que pretenden ilustrar la invención, salvo indicación en contrario
- 30.

24 FEB



- 22

376841

Las partes indican partes en peso.

EJEMPLO 1 -

Preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

- Se carga acrilonitrilo (2,800 g) en un matraz de tres cuellos y de 5 litros, equipado con agitador, condensador y tubo de entrada para gas. Se introduce bromuro de hidrógeno anhidro en el acrilonitrilo, con enfriamiento externo, a un ritmo suficientemente rápido para mantener una temperatura de 15 a 25°C. La absorción de bromuro de hidrógeno cesa después de unas 3 horas. Luego se destila la solución a través de una columna Oldershaw de 20 placas de 25,4 milímetros, a una relación de reflujo de 3/1 y 20 mm de Hg. La fracción producto destila a 75-76°C y se recupera 3-bromopropionitrilo producto con un rendimiento del 96%.
5. Se carga una porción del 3-bromopropionitrilo resultante (325 g) con 40 g de polvo de hierro en un recipiente de vidrio de 500 cm³, equipado con agitador y condensador de reflujo. Se calienta la mezcla y se realiza la reacción bajo una capa de nitrógeno, durante 6 horas, a 150°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añaden 200 cm³ de agua destilada y se agita la mezcla durante media hora. La mezcla pardo oscuro se filtra para recuperar hierro sin reaccionar, que se lava con 3-bromopropionitrilo y agua. Se combinan el filtrado y los lavados y la mezcla resultante se separa en fases acuosa y orgánica. La fase orgánica contiene 37,8 g de adiponitrilo y 4,3 g de propionitrilo, mientras que la fase acuosa contiene 2,3 g de adiponitrilo y 0,9 g de propionitrilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

376841



Todo el hierro soluble se encuentra en la capa acuosa. La conversión de hierro es del 75% y la selectividad del adiponitrilo, basada en el hierro, es del 63% molar.

5. La fase orgánica se destila a través de una columna Vigreau (12,2 x 406 milímetros) a 200 mm de Hg y a una relación de reflujos de 5/1, para separar propionitrilo y acrilonitrilo, y luego a 10 mm de Hg para recuperar 3-bromopropionitrilo (temperatura superior de 75°C) y finalmente a 2 mm de Hg para recuperar adiponitrilo (temperatura superior de 136-140°C). La producción efectiva de adiponitrilo es del 96% de la proporción formada por análisis en la capa orgánica.

10. Mediante análisis carbónico del residuo de destilación y análisis del subproducto, la conversión a 3-bromopropionitrilo se calcula en un 40% y la selectividad al adiponitrilo, basada en el 3-bromopropionitrilo convertido, es del 74% molar.

EJEMPLO 1A.-

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que se cargan también 17 g de acrilonitrilo en la reacción de acoplamiento.

- Los resultados así obtenidos muestran una conversión de hierro del 85% y una selectividad a adiponitrilo, basada en el hierro, del 70% molar.

EJEMPLO 2 -

Preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

30. Se carga acrilonitrilo (2,800 g) en un matraz de tres cuellos y de 5 litros, equipado con agitador, condensador y un tubo de entrada de gas. Se añade al

376841



- 16-9-1972
5. acrilonitrilo cloruro de hidrógeno anhidro, con enfriamiento externo, a un ritmo suficientemente rápido para mantener la temperatura a 20°C. Se obtiene una conversión de acrilonitrilo del 90% aproximadamente, en unas 4 horas. Se destila la solución a 200 mm de Hg en una columna Oldershaw de 20 placas de 25,4 milímetros, a una relación de reflujos de 2/1, bajo nitrógeno, para separar acrilonitrilo sin reaccionar. Se continúa la destilación a 10 mm de Hg para recuperar 3-cloropropionitrilo, a una temperatura superior de 65-68°C, con un rendimiento del 82%.

10. Una porción del 3-cloropropionitrilo resultante (500 g) se carga con 50 g de hierro pulverizado en un autoclave revestido de vidrio, de 1 litro de capacidad. Después de someter a presión el recipiente con nitrógeno a 17,5 Kg/cm² y a temperatura ambiente, se calienta la mezcla a 200°C durante 6 horas, se enfría a temperatura ambiente y luego se agita durante media hora con un volumen igual de agua. Se descarga
15. la mezcla y luego se filtra para recuperar hierro sin reaccionar. Después de lavar el hierro con 3-cloropropionitrilo y agua, se combinan los lavados con el filtrado y la mezcla combinada (una emulsión) se extrae con éter. Mediante análisis se observa que todo el hierro soluble está en la capa acuosa.
- 20.
- 25.

30. Se destila la capa orgánica a presión atmosférica en una columna Vigreau (12,7 x 406 milímetros) y a una relación de reflujos de 3/1, para recuperar éter, a 200 mm de Hg para recuperar propionitrilo y acrilonitrilo, a 10 mm de Hg para recuperar 3-cloropro-

25
376841

24 FEB



pionitrilo (temperatura superior, 65-69°C) y a 2 mm de Hg para recuperar adiponitrilo (temperatura superior, 136-139°C).

5. Mediante un análisis carbónico del residuo, y mediante análisis del producto y del subproducto, tanto en la capa acuosa, como en la orgánica, queda patentizada una selectividad del adiponitrilo del 68% molar, basado en una conversión del 26% de 3-cloropropionitrilo. La relación en peso entre adiponitrilo y propionitrilo es de 5, aproximadamente.
- 10.

EJEMPLOS 3 - 12 -

Se efectúa una serie de operaciones de acoplamiento, usando el siguiente procedimiento general.

15. Las reacciones se llevan a cabo en reactores de vidrio. Se carga cada reactor de vidrio con los materiales designados y se calientan a la temperatura de reacción indicada, en la que se mantienen durante el tiempo especificado. Luego se enfría y analiza cada mezcla para determinar el contenido en adiponitrilo y propionitrilo, lo cual constituye una medida segura de la selectividad de la reacción. Debe tenerse en cuenta que estos ejemplos se destinan a demostrar el efecto de varios reactivos y condiciones de reacción y no representan unas operaciones optimizadas desde el punto de vista del rendimiento o conversión. El 3-bromopropionitrilo y el 3-cloropropionitrilo empleados se preparan como se describe en los ejemplos 1 y 2, respectivamente. El 3-yodopropionitrilo del ejemplo 4 se prepara reaccionando 3-cloropropionitrilo con yoduro sódico en acetona, bajo
- 20.
- 25.
30. condiciones de reflujo y se separa mediante destilación

24 FEB. 1970



376841

-- 26 --

T. A. B. I. A. I.



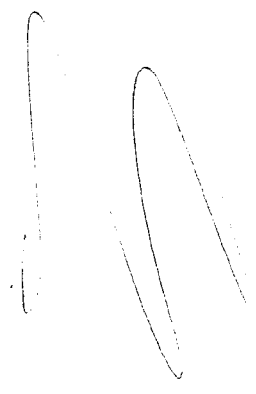
24 FEB. 1970

376841

fraccionada.

Ejemplo	Halo-propionitrilo epd. partes Amb.	Agente de accionamiento epd. partes Amb.	Acetilnitrilo Partes Amb.	Atmosfera	Presión, kg/cm ² Inicial final	Temperatura °C.	Tiempo horas	Muestra producto Partes del Parte positrilo piomb.
3	bromo 100	Fe(CO) ₅ 20	-	aire	1,0 1,0	150	9	3,3 0,5
4	yodo 50	Fe 5	-	N ₂	1,0 1,0	150	20	0,7 0,6
5	cloro 100	Ni 10	20	O ₂	17,5 8,4	200	6	0,2 0,1
6	bromo 100	Ni 10	13	O ₂	7,0 3,5	100	12	0,5 0,1
7	bromo 130	Ni 20	16	O ₂	17,5 12,6	150	4	2,6 0,1
8	bromo 600	Ni(CO) ₄ 344	970	O ₂	7,0 7,0	125	6	47 4
9	bromo 80	Ni 10	-	O ₂	17,5 16,8	140	17	1 0,1
10	bromo 400	Fe 50	-	aire	1,0 1,0	150	6	51 5
11	bromo 400	Fe 50	-	aire	1,0 1,0	130	6	6 3
12	bromo 400	Fe 50	20	aire	1,0 1,0	150	6	38 3

- (1) Operación efectuada en autoclave de acero con separación de CO a través del condensador refrigerado
- (2) La carga contenía también 40 partes de etanol.



376841



24 FEB. 1970

fraccionada.

T

Ejemplo	Halo-propionitrilo		Agente de acoplamiento		Acri Par
	cpd.	partes Amt.	cpd.	partes Amt.	
3	bromo	100	Fe(CO) ₅	20	
4	yodo	50	Fe	5	
5	cloro	100	Ni	10	
6	bromo	100	Ni	10	
7	bromo	130	Ni	20	
8	bromo	600	Ni(CO) ₄	344	
9	bromo	80	Ni	10	
10	bromo	400	Fe	50	
11	bromo	400	Fe	50	
12	bromo	400	Fe	50	

(1) Operación efectuada en autoclave de acero con separación de CO a través del condensador refrigerado

(2) La carga contenía también 40 partes de etanol.

B. 1270

- 26 -

24 FEB. 1970

376841

T A B L A I.

Experimento : Amt.	Acrilonitrilo		Presión, Kg/cm ²		Temperatura	Tiempo	Mezcla producto		
	Partes	Amt.	Atmósfera	Inicial	final	°C.	horas	Partes adi ponitrilo	Partes pionitrilo
10	-		aire	1,0	1,0	150	9	3,3	0,6
5	-		N ₂	1,0	1,0	150	20	0,7	0,6
0	20		CO	17,5	8,4	200	6	0,2	0,1
0	13		CO	7,0	3,5	100	12	0,5	0,1
10	16		CO	17,5	12,6	150	4	2,6	0,1
4	970		CO	7,0	7,0	125	6	47	4
0	-		CO	17,5	16,8	140	17	1	0,1
10	-		aire	1,0	1,0	150	6	51	5
10	-		aire	1,0	1,0	130	6	6	3
10	20		aire	1,0	1,0	150	6	38	3

Refrigerado

376841

24 FEB 1960



En la operación 3, la descomposición de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se produjo in situ durante la reacción, con formación de metal de hierro finamente dividido.

EJEMPLO 13 -

5. Preparación de éster dietílico del ácido adípico a partir del éster etílico de ácido acrílico.

a) Preparación de éster etílico del ácido 3-bromopropanoico.

10. En un matraz de vidrio de 500 ml, provisto de agitador magnético, termómetro, condensador y tubo de entrada para gas, se cargan 150 g de éster etílico de ácido acrílico. Durante un período de 2 horas, se introduce un mol de bromuro de hidrógeno seco en la mezcla de reacción a través del tubo de entrada de gas. Se agita la mezcla y se enfría exteriormente en un baño de hielo para mantener una temperatura de reacción de 25°C aproximadamente. Luego se destila el efluente a presión atmosférica, dando 50 g de ácido acrílico sin reaccionar en la primera fracción, hasta una temperatura de destilación de 110°C. La continuada destilación bajo una presión reducida de 44 mm de Hg, produjo una segunda fracción entre 110 y 115°C (162 g) que contenía más del 95% en peso del producto deseado, éster etílico del ácido 3-bromopropanoico.

25. b) Acoplamiento de éster etílico del ácido 3-bromopropanoico con hierro.

30. Se cargan 150 g de éster etílico del ácido 3-bromopropanoico y 20 g de limaduras de hierro desengrasadas, en un reactor de vidrio de 500 ml, provisto de agitador, controlador de temperatura y condensador.



376841

Luego se calienta la mezcla de reacción a 150°C y se mantiene la temperatura de reacción en 150±2°C durante 15 horas.

5. Seguidamente se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se pone en contacto con 150 ml de agua y se extrae dos veces con 200 ml de éter. Las fracciones de éter combinadas son fraccionalmente destiladas y se recuperan 22 g de éster dietílico del ácido adípico en la fracción que hierve entre 238 y 242°C a presión atmosférica.
- 10.

EJEMPLO 14 -

Preparación de ácido adípico a partir de ácido acrílico.

a) Preparación del ácido 3-bromopropánico.

15. Se cargan 200 g de ácido acrílico en un matraz de vidrio de 500 ml, provisto de agitador, termómetro, condensador y tubo de entrada de gas. Durante un período de 2 horas, se introduce 1 mol de gas bromuro de hidrógeno en la mezcla de reacción a través del tubo de entrada de gas. Se agita la mezcla de reacción y se enfría exteriormente en un baño de hielo para mantener una temperatura de reacción de 30°C aproximadamente.
- 20.

25. Luego se destila ácido acrílico sin reaccionar de la mezcla de reacción a 50°C y 15 mm de Hg. Se lava el residuo sólido con 100 ml de n-heptano frío y luego se recristaliza a partir de una mezcla de n-heptano/benceno (3:1 en volumen) para dar 110 g de producto deseado. El ácido 3-bromopropánico así obtenido se seca en vacío (10^{-2} mm de Hg) a temperatura ambiente. Los datos físicos del producto corresponden a los indicados en la literatura respecto al ácido 3-bromopropánico.
- 30.



376841

noico.

b) Reacción de ácido 3-bromopropánico con hierro.

5. Se cargan 76,5 g de ácido 3-bromopropánico y 5,6 g de limaduras de hierro desengrasadas en un reactor de vidrio de 300 ml, provisto de agitador, controlador de temperatura y condensador. Luego se calienta la mezcla de reacción a 150°C y se mantiene la temperatura de reacción en 150±2°C, durante 10 horas.
10. Se enfría la mezcla de reacción a 40°C y se añaden 200 ml de ácido acético, para dar una solución homogénea, después de la filtración del hierro sin reaccionar. El análisis cromatográfico gaseoso de la solución muestra que se formaron 7,6 g de ácido adípico.
15. EJEMPLO 15 -
Preparación de adiponitrilo.
Se añaden 5,0 g de $P(\text{fenilo})_3$, $Ni(CO)_2$ y 11,3 g de 3-cloropropionitrilo (sustrato) a un recipiente a presión de acero inoxidable revestido de vidrio, de 75 cm³, que ha sido vaciado a menos de 1 mm de Hg y se ha llenado de nitrógeno a presión atmosférica. Se calienta la mezcla de reacción a 150°C con agitación. Después de 1,5, 3,0 y 4,5 horas de tiempo de reacción, se enfría el recipiente a temperatura ambiente, se conecta a un manómetro para la determinación de la presión, se ventila y se retira una pequeña muestra de la mezcla de reacción bajo nitrógeno. Se analizan las muestras mediante cromatografía gaseosa. Los resultados se resumen en la tabla 2.
- 20.
- 25.

376841

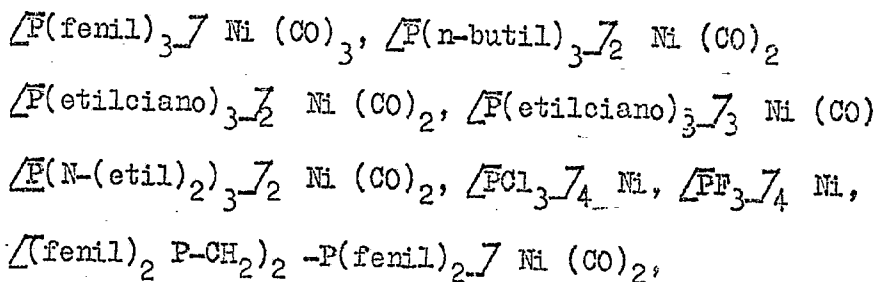
T A B L A 2.



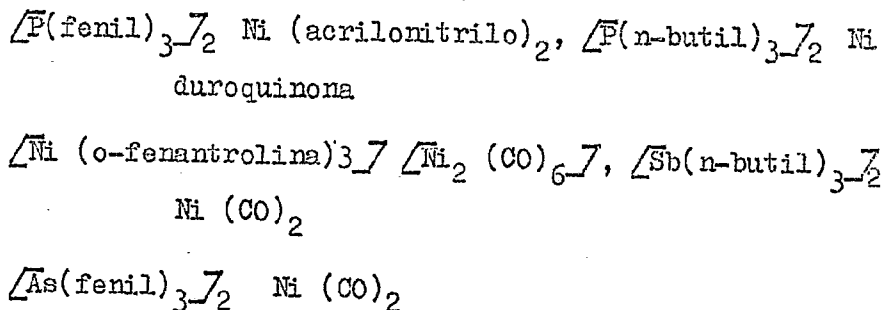
Tiempo de reacción horas.	Presión Kg/cm ² .	Producto acoplado.
1,5	2,1	0,05 gr. adiponitrilo
3,0	2,8	0,10 gr. adiponitrilo
4,5	2,8	0,20 gr. adiponitrilo

Además de adiponitrilo, se detectan también acrilonitrilo y pequeñas proporciones de propionitrilo como productos de la reacción. Al final de ésta, se separa el adiponitrilo de la mezcla de reacción mediante destilación fraccionada. Análogamente, cuando se usan proporciones equivalentes de:

15.



20.



25.

en lugar de $\left[\text{P}(\text{fenilo})_3 \right]_2 \text{Ni}(\text{CO})_2$ del ejemplo anterior, se obtienen resultados similares.

376841 24



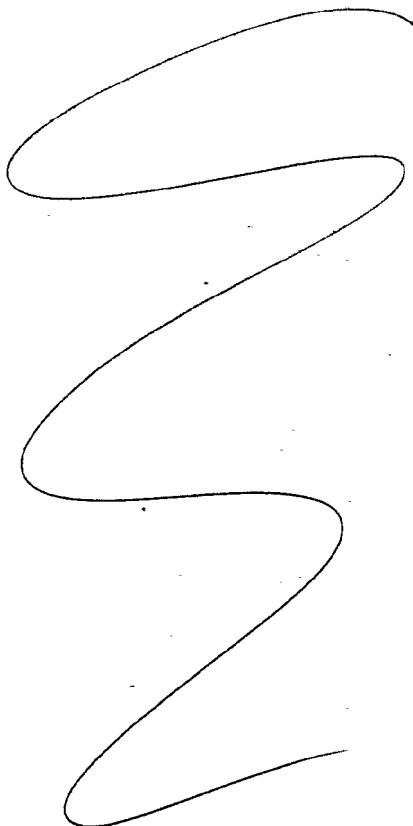
EJEMPLO 16 -

Preparación de adiponitrilo.

5. Se añaden 1,3 g de $\sqrt{P}(n\text{-butilo})_3\text{-}7_2 \text{ Ni}(\text{CO})_2$, 16,3 g de 3-bromopropionitrilo y 8,8 g de benceno a un matraz de vidrio de 100 cm³ provisto de condensador y agitador magnético y se calientan a reflujo (temperatura, 80°C), durante 1 hora. En este tiempo, se obtiene una solución violeta oscuro que contiene 0,125 g de adiponitrilo (determinado mediante cromatografía gaseosa lvp.).
- 10.

EJEMPLOS 17 - 25 -

Para los ejemplos 17 - 25 se usa el procedimiento experimental del ejemplo 15. Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla 3.





T A B L A 3.

Ejemplo	Agente reductor, g.	Sustrato g.	Temperatura °C.	Tiempo Horas	Producto acoplado g.	Subproductos g.		
17	$\text{P}(\text{Ph})_3/\text{Ni}(\text{CO})_3$	2,5	3-ClPrN	11,3	150	9,0	ADN 0,05	ACN, PrN
18	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	1,5	3-ClPrN	11,3	150	16,0	No	---
19	$\text{P}(\text{Ph})_3/\text{Ni}(\text{CO})_2$	5,0	3-BrPrN	32,6	140	16,0	ADN 0,450	ACN, PrN 0,800
20	$\text{P}(\text{Ph})_3/\text{Ni}(\text{CO})_2$	5,0	3-BrPrN ACN	32,6 1,6	140	16,0	ADN 0,515	ACN, PrN 0,160
21	$\text{P}(\text{etil-CN})_3/\text{Ni}(\text{CO})_2$	3,0	3-BrPrN	16,3	50	20,0	ADN 1)	---
22	$\text{P}(\text{Bu})_3/\text{Ni}(\text{CO})_2$	2,0	3-BrPrN	16,3	120	5,0	ADN 1)	---
23	2) $\text{P}(\text{Ph})_3/\text{Fe}(\text{CO})_4$ $\text{P}(\text{Ph})_3/\text{Fe}(\text{CO})_3$	2,0	3-ClPrN ACN	11,3 0,8	150	4,5	ADN 1)	
24	$\text{As}(\text{Ph})_3/\text{Ni}(\text{CO})_2$	2,5	3-ClPrN	11,3	150	8,0	ADN 1)	
25	$\text{Zr}, 2, \text{bipir.}/\text{Ni}(\text{CO})_2$	2,5	3-BrPrN	16,3	140	16,0	ADN 1)	

Ph = fenilo; PrN = propionitrilo; AND = adiponitrilo; ACN = acrilonitrilo; Bu = n-butilo.

- 1) Cualitativamente detectado mediante cromatografía gaseosa lvp.
- 2) Se preparó una mezcla de carbonilo de hierro monosustituido y disustituido, de acuerdo con A.F. Clifford y colaboradores, Inorg. Chem. 2 (nº 1), 152 (1963).



EJEMPLO 26 -

- Se reaccionaron 100 g de $\text{P}(\text{etilciano})_{3-7/2}$ $\text{Ni}(\text{CO})_2$ con 250 g de 3-cloropropionitrilo en un recipiente a presión, de acero inoxidable, provisto de agitador, condensador y regulador de presión, a 150°C, durante 3,5 horas. La presión en el recipiente de reacción durante este tiempo fue de 2,1 Kg/cm². Además de 3-cloropropionitrilo y de algo de acrilonitrilo y propionitrilo, se recuperaron 14,0 g de adiponitrilo de la mezcla de reacción mediante destilación fraccionada bajo presión reducida. El residuo de la destilación y 1,0 litro de agua se cargaron en un recipiente de reacción a elevada presión y reaccionaron con H₂ a 70,3 Kg/cm² y a 200°C durante 4 horas. Como producto de la reducción, se obtuvieron 8,5 g de níquel metálico. El níquel metálico así obtenido se reaccionó con monóxido de carbono a 100°C bajo una presión de monóxido de carbono de 35,1 Kg/cm², para dar 13,0 ml de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, que fue purificado mediante destilación. Reaccionando el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ así formado con 40,0 g de $\text{P}(\text{etilciano})_3$ en 500 ml de etanol refluente, se formaron 51,0 g del agente reductor reutilizable, $\text{P}(\text{etilciano})_{3-7/2} \text{Ni}(\text{CO})_2$, se purificaron y se reciclaron a la reacción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 27 -

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



rante 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.

5. Después de enfriar 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 la reacción están constituidos por 2,4 g de adiponitrilo y una pequeña proporción de propionitrilo, además de 3-bromopropionitrilo y acrilonitrilo sin reaccionar.

10.

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

15.

EJEMPLO 28 -

Preparación de adiponitrilo.

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

20.

25.

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

30.

Usando el Ni(3-bromopropionitrilo)₃ del ejemplo 3, se obtienen resultados análogos.



376841

EJEMPLO 29 -

Para este ejemplo, se usa el procedimiento experimental del ejemplo 28.

5. Carga: 10,0 g de $\text{Ni}(\text{3-bromopropionitrilo})_3$, 32,6 g de 3-bromopropionitrilo y 80 g de acrilonitrilo.

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

EJEMPLO 30 -

10. Para este ejemplo se usa el procedimiento experimental del ejemplo 28.

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

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

15. Como producto de ^{la}reacción, se detecta cualitativamente adiponitrilo mediante cromatografía gaseosa lvp.

20. Análogamente, cuando se usa 3-bromopropionamida en lugar de 3-cloropropionitrilo en el ejemplo anterior, se obtiene 1,6-hexanodiamida.

EJEMPLO 31 -

25. Usando el procedimiento experimental del ejemplo 30, se dimeriza 3-bromopropanal a 1,6-hexanodial (detectado mediante cromatografía gaseosa lvp), mediante empleo de $\text{Ni}(\text{acroleína})_2$ como agente reductor.

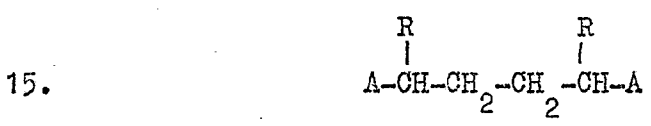
- N O T A -

30. 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 modifica-



5. ciones 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 23 de junio de 1969, bajo el Nº 835.722, acogiéndose 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 PARA LA DIMERIZACION POR REDUCCION; caracterizándose por lo siguiente:

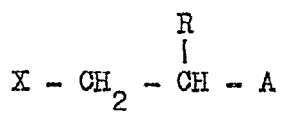
10. 1ª.- Procedimiento para la dimerización por reducción, para la obtención de un compuesto de fórmula general:



en la que A es $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{CR}$ o CONR_2 y R es H o un radical alquilo inferior, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



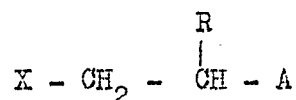
25. en la que A y R tienen el significado anteriormente indicado con un compuesto de fórmula HX , en la que X es cloro, bromo o yodo, para producir un compuesto de fórmula:



en la que X tiene el significado anteriormente indicado;



y, en una segunda etapa, hace reaccionar el compuesto indicado:



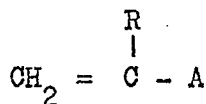
5. en fase líquida, a una temperatura del orden de 50 a 200°C con un agente de acoplamiento, tal como hierro o níquel metálicos.

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar acrilonitrilo o ácido acrílico con un haluro de hidrógeno para producir un 3-halopropionitrilo o ácido 3-halopropiónico.
- 10.

- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar un 3-halopropionitrilo o ácido 3-halopropiónico en fase líquida a una temperatura de 50 a 200°C con un agente de acoplamiento, tal como hierro o níquel metálicos.
- 15.

- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el 3-halopropionitrilo es el 3-bromo o 3-cloropropionitrilo.
- 20.

- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de fórmula:



25. se halla presente durante la reacción de acoplamiento.

6^a.- Procedimiento para la dimerización por reducción; tal y como queda sustancialmente descrito

37684 1²⁴



en la presente Memoria.

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

Madrid,

24 FEB: 1970

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GÓMEZ ACEVO Y MODEV
e. d. Firmado: F. Hernández Ruiz