

377044



Case F.1036

SEC:	ICA
CLAS:	607
SUBCLAS:	C

C 67 C 121/04, 121/30, 121/00, 1301 7 11/00

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NITRILOS INSATURADOS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la síntesis de nitrilos insaturados a partir de butadieno y ácido cianhídrico en presencia de catalizadores particulares.

- La adición catalítica de ácido cianhídrico a las olefinas que no han sido activadas por grupos electronegativos presenta dificultades de realización, En efecto, cuando se actua en fase heterogénea y sobre catalizadores constituidos por metales, óxidos o sales diversamente soportados, las condiciones de reacción son bastante severas (300 a 500°C y presiones de 70 a 120 atmósferas). En general, los rendi-
- 5.
 - 10.

377044



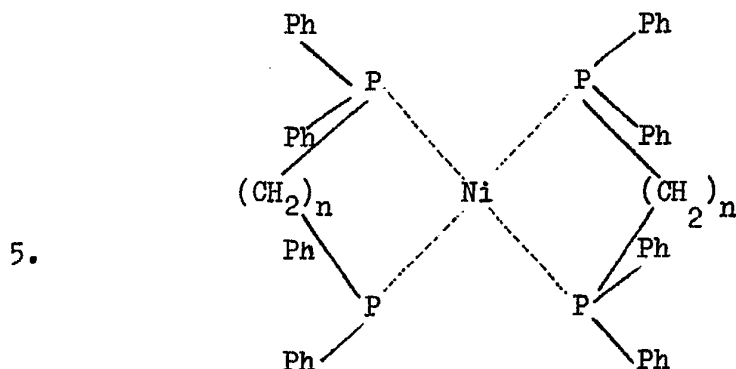
mientos son bastante bajos y la selectividad es muy mala, por lo que se producen diversos nitrilos y polímeros que obligan a regenerar el catalizador después de pocas horas de reacción.

5. Resultados mejores se obtienen, no obstante, en fase homogénea con catalizadores del tipo del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y el $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y de sus derivados substituidos con trifenilfosfina o trifenilarsina (J. Amm. Chem. Soc. 76, 1964) o con derivados del níquel del tipo del $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ (patentes belgas Nº 698.332, Nº 698:333 y Nº 700.420). Estos catalizadores dan nitrilos con buenos rendimientos, pero con escasa selectividad y escasa productividad. Asi, por ejemplo, en el caso de la adición de HCN al butadieno, se obtienen, además de los nitrilos deseados (3-penteno-nitrilo y 4-penteno-
10. -nitrilo), los isómeros ramificados (2-metil-3-buteno-nitrilo y 2-metil-2-buteno-nitrilo) con una relación molar entre los nitrilos lineales y los nitrilos ramificados que está comprendida entre 1:1 y 2:1.
- 15.

- La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, algunos catalizadores que permiten la síntesis de nitrilos insaturados a partir de butadieno y ácido cianhídrico, aptos para lograr buenos rendimientos en condiciones blandas y sin formación de polímeros.
- 20.

- Estos catalizadores tienen la fórmula general siguiente:
- 25.

377044



donde Ph representa fenilo y n es un número entero elegido entre 2, 3 y 4.

10. La fórmula comprende por lo tanto los compuestos siguientes:

$n = 2$ $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2]_2$, que en adelante se indica como $\text{Ni}(\text{dpe})_2$ o bien di-[1,2-bis-(difenilfosfino)-etano]-níquel

15. $n = 3$ $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2]_2$, que en adelante se indica como $\text{Ni}(\text{dpp})_2$ o bien di-[1,3-bis-(difenilfosfino)-propano]-níquel

$n = 4$ $\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PPh}_2]_2$, que en adelante se indica como $\text{Ni}(\text{dpb})_2$ o bien di-[1,4-bis-(difenilfosfino)-buteno]-níquel.

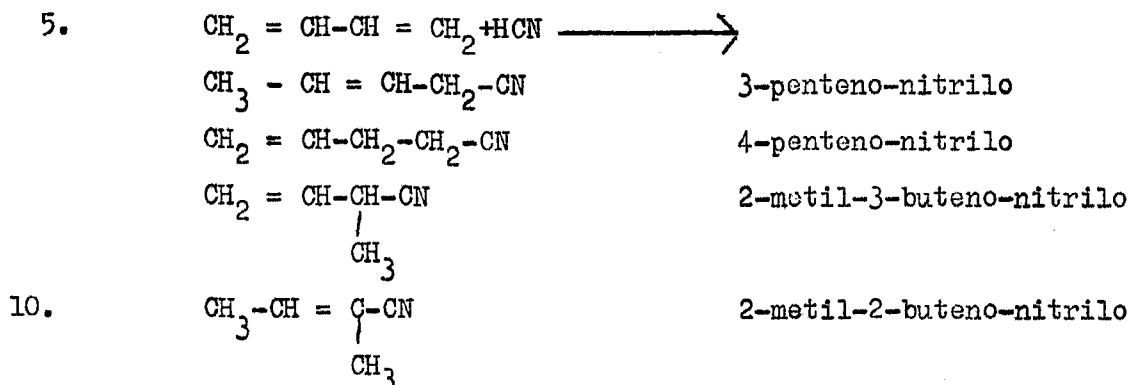
- 20.

Estos complejos fosfínicos del níquel pueden prepararse por ejemplo, mediante los procedimientos descritos en: J. Chatt, F.A. Hart - J. chem. Soc. 1960, 1378, para $n = 2$; C.R. Van Hecke, W. Horrocks - Inorg. Chem. 5 (1966), 1968



para n = 2,3; y B. Corain, P. Rigo, Chim. e Ind. 51 (1969); 386, para n = 4.

La reacción entre el butadieno y el ácido cianhídrico forma diversos nitrilos:



La productividad de estos catalizadores, significada por moles obtenidos de penteno-nitrilos lineales por cada mol de catalizador, puede superar la cifra de 100. El complejo fosfínico con n = 4, en condiciones apropiadas de reacción permite sintetizar los nitrilos lineales con una selectividad que excede del 90% y permite alcanzar una relación molar de 30:1 entre los nitrilos lineales y los nitrilos ramificados.

La hidrocianuración se efectúa en un disolvente inerte, líquido a la temperatura de reacción, que se elige entre los arenos, como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etc. Se puede actuar también en ausencia de disolventes, pero bajo presión. Se procede con temperaturas que varían de 50° a 200°C (preferentemente, con presión autógena) y por un período de tiempo de 20 horas a 1 hora.

377044



Las concentraciones de catalizador y HCN en la mezcla reaccional se mantienen preferentemente bajas. La concentración de HCN varía de 0,01 a 20 moles por 100 moles de mezcla (catalizador + disolvente + butadieno + HCN).

5. Para obtener selectividad considerable de isómero lineal y grandes conversiones de HCN, se prefiere actuar con concentración inferior al 10% molar. La relación molar entre el HCN y el butadieno es de preferencia inferior a 1 (asimismo para obtener la conversión completa del HCN).
10. La relación molar entre el HCN y el catalizador varía en general de 10:1 a 1000:1.

Los reactivos pueden cargarse juntos en el reactor, o bien se hace burbujear el ácido cianhídrico en la mezcla de los otros componentes. Al final de la reacción, los productos pueden recuperarse por destilación o cromatografía.
15. Los nitrilos obtenidos según este invento son intermediarios útiles para preparar aminas o ácidos. Los nitrilos lineales pueden ser transformados en adiponitrilo, intermediario útil para producir hexametileno-diamina o ácido adípico.
20. Los ejemplos que siguen se dan con fines puramente ilustrativos y no limitativos.

Los análisis del producto bruto efectuados durante las pruebas se realizaron por cromatografía gaseosa analítica, cromatografía gaseosa preparatoria, espectrosco-
- 25.

377044



5. pia infrarroja y resonancia magnética nuclear. Para la cromatografía gaseosa se utilizó una columna de 3,2 metros de longitud y 5 mm de diámetro, que contenía como fase estacionaria glicol polietilénico 1540 soportado en una mezcla de tierra de diatomáceas de 30-60 mallas por pulgada lineal (Cromosorb W de la Johns-Manvilles Corp.); la substancia absorbente se mantuvo a 90°C y el evaporador se mantuvo a 120°C. La duración de la elución del 3-penteno-nitrilo fue de unos 30 minutos.

10. EJEMPLO 1

En una autoclave tubular de acero inoxidable (inox), montada sobre un oscilador y que tenía 100 cc de capacidad, se introdujeron en atmósfera de argón por el orden indicado:

15. 32,5 g (416 milimoles) de benceno anhidro
0,73 g (0,80 milimoles) de Ni(dpb)₂
1,15 g (43 milimoles) de HCN y
3,20 g (59 milimoles) de butadieno.

20. Se calentó la mezcla a 100°C por 6 horas, con agitación constante, se la enfrió luego y por último se la descargó. En el análisis por cromatografía gaseosa el líquido bruto demostró contener:

3,21 g (39,6 milimoles) de 3-penteno-nitrilo y

= 7 =

377044



0,18 g de isómeros ramificados del penteno-nitrilo
(25% de 2-metil-2-buteno-nitrilo y 75% de
2-metil-3-buteno-nitrilo).

La conversión del HCN resultó prácticamente total.

5. El rendimiento de 3-penteno-nitrilo respecto al HCN consumido ascendió al 92% (39,6 milimoles : 43 milimoles).

EJEMPLO 2

En la autoclave que se ha descrito en el Ejemplo 1 se cargaron, por el orden indicado:

10. 29 g (370 milimoles) de benceno anhidro
0,65 g (0,71 milimoles) de Ni(dpb)₂
1,02 g (38 milimoles) de HCN y
2,80 g (52 milimoles) de butadieno.

15. Se siguió luego el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1. Al cabo de 5 horas se obtuvo un líquido bruto, que, a juzgar por el análisis de cromatografía gaseosa, contenía:

2,38 g (29,4 milimoles) de 3-penteno-nitrilo y
0,05 g de isómeros ramificados del penteno-nitrilo.

20. EJEMPLO 3

En la misma autoclave del Ejemplo 1 se cargaron por el orden indicado:

377044



45,1 g (580 milimoles) de benceno anhidro
0,51 g (0,57 milimoles) de $\text{Ni}(\text{dpb})_2$
1,59 g (59 milimoles) de HCN y
4,5 g (83 milimoles) de butadieno.

5. Procediendo como en el Ejemplo 1, al cabo de 10 horas se obtuvo un líquido bruto, que, analizado por cromatografía gaseosa, demostró contener:

4,5 g (56 milimoles) de 3-penteno-nitrilo y
0,24 g de isómeros ramificados del penteno-nitrilo
(30% de 2-metil-2-buteno-nitrilo y 70% de
2-metil-3-buteno-nitrilo).

10.

EJEMPLO 4

En la misma autoclave del Ejemplo 1 se cargaron, por el orden indicado:

15. 28,1 g (360 milimoles) de benceno anhidro
0,7 g (0,77 milimoles) de $\text{Ni}(\text{dpb})_2$
1,07 g (39,7 milimoles) de HCN y
3 g (55,6 milimoles) de butadieno.

20. Se calentó la mezcla a 150°C por 3 horas, con agitación, y luego se la enfrió y se la descargó. En el análisis por cromatografía gaseosa, el líquido bruto demostró contener:

2,36 g (28 milimoles) de 3-penteno-nitrilo,

377044



0,52 g de isómeros ramificados del penteno-nitrilo, constituidos prevalentemente por 2-metil-2-buteno-nitrilo y 2-metil-3-buteno-nitrilo.

EJEMPLO 5

5. En la autoclave del Ejemplo 1 se cargaron, por el orden indicado:

26,5 g (340 milimoles) de benceno anhidro

0,60 g (0,7 milimoles) de Ni(dpe)₂

0,97 g de (36 milimoles) de HCN y

10. 3,1 g (57 milimoles) de butadieno.

Procediendo como en el Ejemplo 1, al cabo de 3 horas se obtuvo un líquido bruto que, analizado por cromatografía gaseosa, demostró contener:

0,53 g (6,5 milimoles) de 3-penteno-nitrilo y

15. 0,81 g de isómeros ramificados, constituidos en el 95% por 2-metil-3-buteno-nitrilo.

EJEMPLO 6

En una autoclave de las mismas características que la detallada en el Ejemplo 1, se cargaron, por el orden indicado:

20.



377044

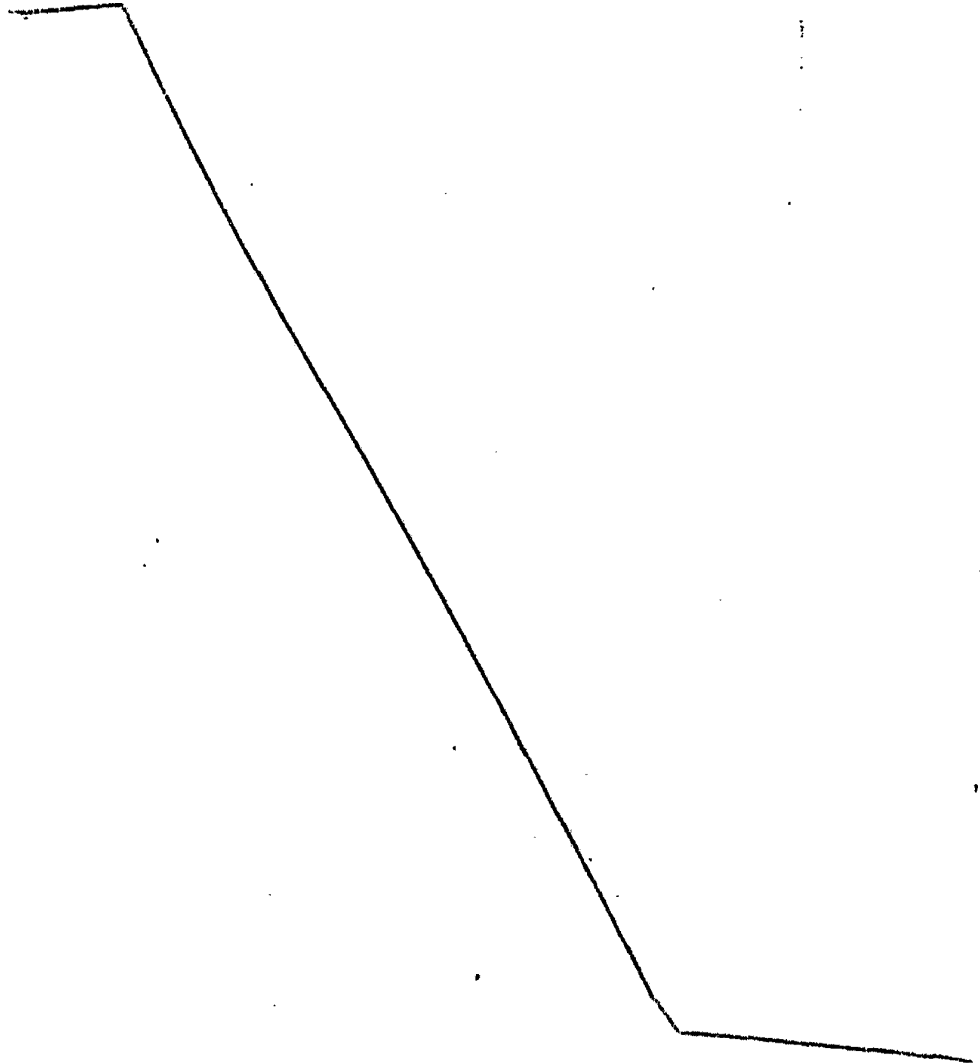
26,4 g (340 milimoles) de benceno anhidro
0,60 g (0,68 milimoles) de Ni (dpp)₂
1,0 g (37 milimoles) de HCN y
2,8 g (52 milimoles) de butadieno.

5. Procediendo como en el Ejemplo 1, al cabo de una hora se obtuvo un líquido bruto que, analizado por cromatografía gaseosa, demostró contener:

0,14 g (1,7 milimoles) de 3-penteno-nitrilo; y

0,16 g (de isómeros ramificados, constituidos por 20% de 2-metil-2-buteno-nitrilo y 80% de 2-metil-3-buteno-nitrilo.

10.



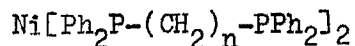


377044

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 13.592 A/69 del 3 de Marzo de 1969.

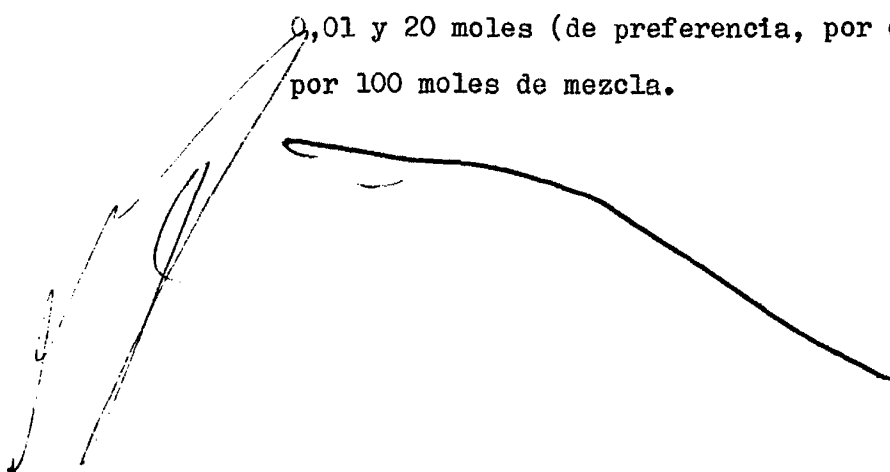
5. 1. Procedimiento para preparar nitrilos insaturados a partir de butadieno y ácido cianhídrico, caracterizado por efectuarse la reacción a temperatura comprendida entre 50° y 200°C, en presencia de un catalizador de la fórmula



10. donde pH representa fenilo y n es 2,3 o 4.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la reacción en areno, líquido a la temperatura de la reacción.

15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mantenerse la concentración de HCN entre 0,01 y 20 moles (de preferencia, por debajo de 10 moles) por 100 moles de mezcla.





377044

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la relación molar de HCN/butadieno es, de preferencia, inferior a 1.

5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, para preparar penteno-nitrilos lineales, caracterizado por actuarse en benceno, a unos 100°C, por 5 a 10 horas y en presencia del catalizador de la fórmula $Ni[Ph_2P-(CH_2)_4-PPh_2]_2$.

6. Procedimiento para preparar nitrilos insaturados.

Según se describe y reivindica en la presente

10. memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Marzo de 1970

p.a.

JAIMESERN
P. P. S.
firmado: JOSE RODRIGUEZ