

384718

3.ª COPIA

C07C 125/160

SECCION TECNICA
ACCION C
C. 008
SUB. 008

PATENTE DE INVENCION

Case No 991 - Spain

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BETA-HALOPROPIONITRILOS.

=====

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
 residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
 EE.UU. de A.

=====

Extracto de la descripción

Los beta-halopropionitrilos y sus deriva-
 dos alfa-alquílicos se preparan mediante reacción de
 soluciones acuosas de un haluro de hidrógeno y el ni-
 trilo, con la retirada continua de agua de la zona de

5.

reacción. Esta reacción puede efectuarse también en presencia de un disolvente inerte con retirada de agua de la zona de reacción mediante destilación, como azeotropo con el nitrilo y/o disolvente inerte.

5.

Fundamento de la invención

Antes de la presente invención, los beta-halopropionitrilos se han preparado reaccionando gas de haluro de hidrógeno anhidro con acrilonitrilo o sus derivados alfa-alcúlicos. La patente estadounidense nº 2.524.020 es representativa de esta técnica y describe la reacción en presencia de un catalizador amínico.

10.

La reacción de soluciones acuosas de haluros de hidrógeno, tales como ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, con nitrilos, produce, como es sabido, productos de hidrólisis, tales como el ácido o amida correspondientes a los nitrilos.

15.

Fieser y Fieser, en su tratado "Reagents for Organic Synthesis (1967)", en las páginas 450-451, describen el uso de ácido bromhídrico acuoso como reactivo para la hidrólisis de nitrilos a ácidos. La hidrobromación de 2-amino-2-metil-propionitrilo produce el correspondiente ácido y el 3-hidroxipropionitrilo produce ácido 3-bromopropiónico.

20.

Es sabido que el ácido clorhídrico acuoso reacciona con acrilonitrilo para dar la amida, como se describe en la patente estadounidense nº 2.535.245, ó el ácido, como se describe en la patente estadounidense nº 1.851.040.

25.

Los procedimientos descritos en los que se usa gas de haluro de hidrógeno anhidro para preparar

30.

5. beta-halopropionitrilos son inconvenientes, especialmente cuando se dispone de haluro de hidrógeno acuoso, porque las soluciones acuosas de los haluros de hidrógeno sólo pueden concentrarse mediante simple destilación a sus mezclas de punto de ebullición constante.

10. Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación de beta-halopropionitrilos.

15. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la preparación de beta-halopropionitrilos utilizando soluciones acuosas de haluro de hidrógeno como fuente de halógeno.

Resumen de la invención

20. De acuerdo con la presente invención, se ha observado que los beta-halopropionitrilos y sus derivados alfa-alquílicos pueden obtenerse con excelentes selectividades reaccionando acrilonitrilo, o un derivado alfa-alquílico, con una solución acuosa de un haluro de hidrógeno. El haluro de hidrógeno acuoso reacciona preferiblemente con un exceso del nitrilo en ebullición, mientras se retira simultáneamente agua de la zona de reacción. En una versión especialmente
25. preferida de la invención, se retira agua como azeotropo con el nitrilo o como azeotropo con el nitrilo y/o un disolvente inerte.

Descripción detallada de la invención

30. De acuerdo con la presente invención, se

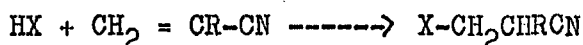
- proporcione un procedimiento para preparar beta-halopropionitrilos y sus derivados alfa-alquílicos mediante reacción de acrilónitrilo, o un derivado alfa-alquílico, con una solución acuosa de un haluro de hidrógeno, Constituye una ventaja del presente descubrimiento el que pueda usarse directamente en el procedimiento una solución acuosa del haluro de hidrógeno. Los haluros de hidrógeno se disponen frecuentemente en forma acuosa y sólo pueden concentrarse mediante simple destilación o sus mezclas de punto de ebullición constante.
- 5.
- 10.

- Las reacciones preferidas consideradas por el presente descubrimiento son las de acrilonitrilo con una solución acuosa de cloruro de hidrógeno y las de acrilonitrilo con una solución acuosa de bromuro de hidrógeno. Los correspondientes beta-halopropionitrilos preparados por las dos reacciones preferidas son el beta-cloropropionitrilo y el beta-bromopropionitrilo. La siguiente descripción detallada de la invención expondré la reacción de acrilonitrilo, aunque se entiende que nuestra invención abarca también a los derivados alfa-alquílicos.
- 15.
- 20.

- La concentración de la solución acuosa del haluro de hidrógeno que puede emplearse en el procedimiento puede variar dentro de una amplia gama. La solución puede ser muy diluida o puede aproximarse al límite de solubilidad del haluro de hidrógeno en agua, a la temperatura que haya de emplearse. Sin embargo, es preferible que la concentración se aproxime a la de la mezcla de punto de ebullición constante
- 25.
- 30.

- de manera que haya de retirarse menos agua de la zona de reacción, Es posible conseguir siempre esta concentración ácida mediante simple destilación antes de la reacción. Así, la concentración del ácido clorhidrico antes de la reacción con el nitrilo puede ser del orden del 1 al 45% aproximadamente, preferiblemente del 5 al 25% y mas preferiblemente aún del 10 al 20% en peso. Para la reacción con ácido bromhidrico, la concentración del ácido puede variar entre 1 y el 70%, preferiblemente entre el 20 y el 60% y más preferiblemente entre el 40 y el 48% en peso. También pueden emplearse mezclas gaseosas del haluro de hidrógeno y agua.

15. La reacción de acrilonitrilo o sus derivados alfa-alquílicos y un haluro de hidrógeno o un beta-halopropionitrilo puede representarse por la siguiente fórmula:



20. en la que R es H para acrilonitrilo, y un grupo alquílico para los derivados alfa-alquílicos, Derivados alfa-alquílicos de acrilonitrilo preferidos son los derivados alquílicos inferiores, tales como alfa-metilacrilonitrilo.

25. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo con un exceso estequiométrico de acrilonitrilo. La relación molar entre acrilonitrilo y haluro de hidrógeno puede variar de 1,0 a 50 aproximadamente, y preferiblemente de 1,5 a 25. En las versiones más preferidas de la invención, la relación molar es de 2 a 10 aproximadamente.

Si la reacción se efectúa de manera continua, utilizando un reactor de torre, comprendiendo el efluente de vapor acrilonitrilo y agua condensada y decantada con un reflujo total de la fase orgánica condensada, la relación molar total entre acrilonitrilo y ácido en la alimentación solo necesita ser aproximadamente de 1,0 ó algo superior, pero puede ser tan elevada como de 10. En tal sistema, en el que se emplee un reflujo total de la fase orgánica condensada, el acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa condensada (aproximadamente el 7%) ha de ser repuesto. Generalmente, esta pérdida de acrilonitrilo se recuperará de la fase acuosa y se usará como recicló.

La temperatura de reacción puede variar entre -20 y 120°C aproximadamente, y preferiblemente se mantendrá entre 30 y 100°C . La presión parcial de los reactivos y del agua en la zona de reacción no es crítica, pudiendo variar entre 50 mm de Hg y el valor atmosférico, aproximadamente. Puede mantenerse cualquier presión total deseada mediante la presencia de gases diluyentes inertes, tales como nitrógeno, metano, hidrógeno, etc. Cuando se ajustan la temperatura y la presión de una zona de reacción, han de imponerse unas condiciones adecuadas, de manera que pueda retirarse el agua como vapor.

La reacción puede efectuarse también en presencia de un disolvente orgánico, inerte, tal como un hidrocarburo. Especialmente preferidos son los disolventes que forman un azeotropo volátil con el acrilonitrilo y el agua, tales como benceno, propionitrilo,

tolueno, hexano, tetracloruro de carbono, xileno y acetato etílico. Cuando se usa tal disolvente inerte, éste puede hallarse presente en unas proporciones de 0,1 a 99 moles de disolvente por mol de acrilonitrilo aproximadamente.

5.

La reacción puede efectuarse por cargas en una zona de reacción bien agitada, con la lenta adición de la solución acuosa del haluro de hidrógeno al acrilonitrilo en ebullición. Durante la adición de la solución acuosa del haluro de hidrógeno a la zona de reacción, se retira simultáneamente agua como azeotropo de acrilonitrilo-agua. Aunque estos resultados son adecuados, se ha descubierto que pueden obtenerse selectividades muy superiores para el deseado beta-halopropionitrilo cuando se efectúa la reacción de manera continua.

10.

15.

En una versión preferida de la invención, cuando la reacción se efectúa de manera continua, puede usarse una columna de destilación como zona de reacción, efectuándose ésta en los platos de la columna. Por ejemplo, puede introducirse acrilonitrilo en el calderín y dejarse hervir hasta que se llena el decantador y comienza el reflujo, introduciéndose luego la solución acuosa del haluro de hidrógeno en la parte media de la columna. El beta-halopropionitrilo de elevada ebullición desciende por la columna hasta el calderín y el azeotropo acrilonitrilo-agua destila de la zona de reacción y se rectifica en la sección superior de la columna de reacción. El destilado se separa en dos fases tras condensarse y por lo menos una porción

20.

25.

30.

de la fase superior, que contiene aproximadamente un 97% en peso de acrilonitrilo, es devuelta a la parte superior de la columna como reflujo. La fase acuosa inferior se retira y puede tratarse ulteriormente

5. para la separación de los materiales orgánicos contenidos. Puede añadirse convenientemente de manera continua el acrilonitrilo en cualquier punto por debajo del de introducción del haluro de hidrógeno acuoso, tal como en el calderín. El producto beta-halopropionitrilo se recoge mediante retirada de una corriente del calderín, que comprende una mezcla de acrilonitrilo y beta-halopropionitrilo, y se separa mediante simple destilación, con reciclo del acrilonitrilo.
- 10.

15. Cuando se use un disolvente inerte en el procedimiento continuo, tal disolvente puede añadirse en cualquier momento conveniente; sin embargo, se introducirá preferiblemente en el sistema con el acrilonitrilo. Durante una operación estable, el disolvente puede mantenerse en la zona de reacción mediante adecuada selección de la temperatura y presión del calderín.
- 20.

25. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el presente descubrimiento y no pretenden limitar el ámbito de nuestra invención en modo alguno. Todos los porcentajes son en peso, basado en el peso total, salvo indicación en contrario.

EJEMPLOS I - IV

=====

Se preparó beta-bromopropionitrilo reaccionando acrilonitrilo y una solución acuosa al 48% en peso de ácido bromhídrico, en el siguiente aparato

- La columna reactiva comprendía dos columnas de destilación Oldershaw de 25,4 mm, cada una de las cuales contenía 20 platos, dispuestos uno encima del otro, con la alimentación de ácido bromhídrico entre las dos columnas Oldershaw. La columna reactiva estaba equipada con un calderín de 500 ml dispuesto en un baño de aceite, y con un condensador de los materiales de cabeza. El material condensado se introdujo en un decantador empaquetado en hielo, con medios para devolver la capa orgánica superior al plato superior del reactor. Se dispusieron termómetros tanto en la zona superior como en el calderín.

- Se cargó acrilonitrilo en dicho calderín y se dejó hervir hasta que el decantador (mantenido a 0°C) quedó lleno y se inició el reflujo. En ese momento se inició la alimentación de ácido bromhídrico acuoso.

- La siguiente tabla indica la carga inicial de acrilonitrilo, la velocidad de flujo del ácido, temperaturas y selectividades para el beta-bromopropionitrilo obtenido. En cada caso, la presión de la columna era la atmosférica. Cuando se empleó benceno, se introdujo en el calderín con el acrilonitrilo.

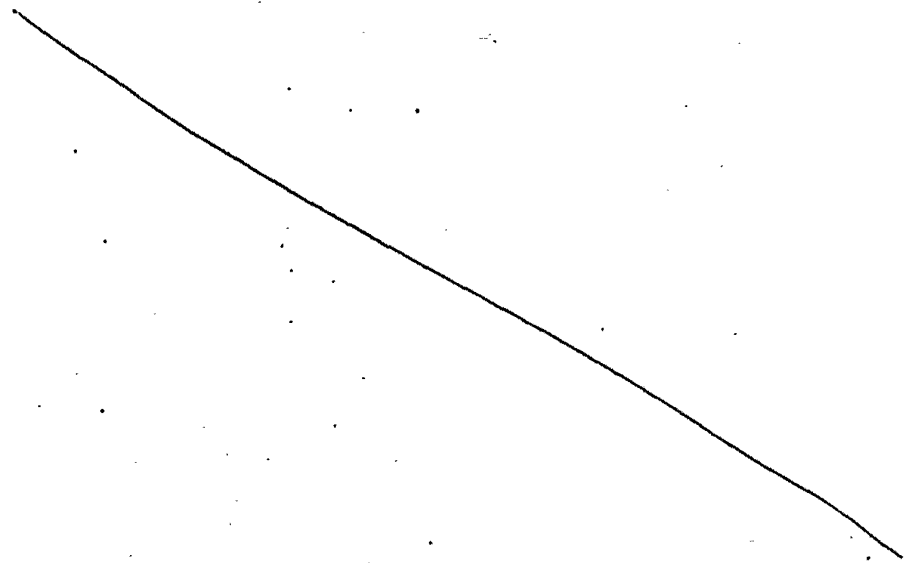
- En cada ejemplo, el producto beta-bromopropionitrilo se separa del producto de reacción mediante simple destilación.

T A B L A

<u>Ejemplo</u>	<u>Carga de acrilonitrilo, g</u>	<u>Velocidad de alimentación de ácido, ml/hora</u>
I	213	30
II	125 *	18,6
III	125 *	30,8
IV	220 **	17,9

* Se usó una carga de reacción de 1 mol de benceno

* Se usó una carga de reacción de 0,25 mol de ben-



Temperatura del recipiente, °C	Temperatura de la zona superior, °C	Selectividad de acrilonitrilo a producto, moles%	Selectividad de acrilonitrilo a productos de hidrolisis, moles %
77 a 125	78 a 82	99,4	0,6
78 a 82	71 a 72	98,5	1,5
78 a 80.5	71 a 72	99,3	0,7
78 a 80.5	71 a 72	98,9	1,1

· por mol de acrilonitrilo (185 g de benceno)
ceno por mol de acrilonitrilo (90 g de benceo).

En el siguiente ejemplo se ilustra una operación continua.

EJEMPLO V

=====

- En el calderin de una columna de vidrio
5. de 254 mm de diámetro, rellena con anillos Raschig de carbono de 12,7 mm y equipada con un condensador de reflujo y decantador, se introduce una mezcla gaseosa de 0,682 moles por hora de bromuro de hidrógeno y 1,31 moles por hora de agua. Se añade también
10. 0,8 moles por hora de acrilonitrilo líquido como corriente al 90% molar, siendo los contaminantes 0,05 moles por hora de beta-bromopropionitrilos y nitrilos inertes. La presión total en la columna se mantiene a 1 atmósfera con hidrógeno.
15. Se mantiene una temperatura de 90°C en el recipiente del alambique y de 50°C en el condensador. La presión parcial calculada de los reactivos más el agua es de 200 mm de Hg.
20. El condensado de los materiales superiores se decanta, con devolución de la fase orgánica a la parte superior de la columna como reflujo. Se retira continuamente una corriente producto de beta-bromopropionitrilo del calderin y se efectúa una purga acuosa de la fase inferior en el decantador. Estas dos
25. corrientes presentan las siguientes velocidades de flujo:

<u>Componente</u>	<u>Corriente producto (moles por hora)</u>	<u>Purga espesa (moles por hora)</u>
H ₂ O	0.095	1.2
Acrilonitrilo	0.09	0.04
5. Beta-bromopropionitrilo	0.73	
Materiales inertes	0.04	

El beta-bromopropionitrilo se separa de la corriente producto mediante simple destilación.

10. Los beta-halopropionitrilos preparados por el procedimiento de la invención son útiles como materiales iniciales en reacciones de dimerización. Por ejemplo, el beta-bromopropionitrilo y el beta-cloropropionitrilo son particularmente útiles en la dimerización a adiponitrilo.

15. N O T A

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras 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 el número y fecha siguiente: Ser, 867.898 de 20 de octubre de 1969, accigiéndose 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 solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BETA-HALOPROPIONITRILOS; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

- 1.- Procedimiento para preparar beta-halopropionitrilos, caracterizado porque comprende reaccionar un nitrilo seleccionado del grupo consistente en acrilonitrilo y sus derivados alfa-alquílicos, con una solución acuosa de un haluro de hidrógeno, y separar continuamente agua como vapor durante la reacción.
- 5.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido clorhídrico.
- 10.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido bromhídrico.
- 15.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua se retira continuamente, durante la reacción, como un azeotropo del nitrilo elegido y agua.
- 20.
- 5.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido clorhídrico que contiene del 1 al 45% en peso aproximadamente de cloruro de hidrógeno.
- 25.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido clorhídrico que contiene del 5 al 25% en peso aproximadamente de cloruro de hidrógeno.
- 30.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución acuosa

de un haluro de hidrógeno es ácido clorhídrico que contiene del 10 al 20% en peso aproximadamente de cloruro de hidrógeno.

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido bromhídrico que contiene del 1 al 70% en peso aproximadamente de bromuro de hidrógeno.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido bromhídrico que contiene del 20 al 60% en peso aproximadamente de bromuro de hidrógeno.

15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la solución acuosa de un haluro de hidrógeno es ácido bromhídrico que contiene del 40 al 48% en peso aproximadamente de bromuro de hidrógeno.

20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente inerte es un hidrocarburo.

25. 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente inerte es benceno.

30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente inerte es propionitrilo.

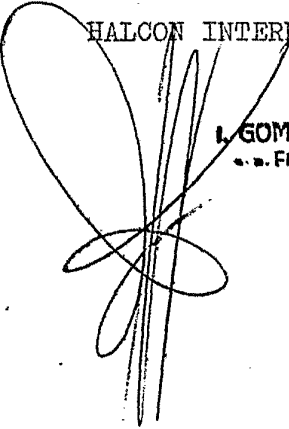
15.- Procedimiento para preparar beta-halopropionitrilos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 OCT. 1970

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.



L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
a. n. Firmador F. Hernández Ruiz