

314991

PATENTE DE INVENCION

Case No. 995-Spain.



SECCION TECNICA
CLASIFICACION IPC
CLASE <i>607</i>
SUBCLASE <i>607</i>

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para el acoplamiento reductivo de compuestos halo-orgánicos.

=====

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10016, Estados Unidos de América.

Y PROHIBIDA LA  
 COPIAS Y REPRODUCCIONES  
 SIN LA AUTORIZACION  
 DE LA OFICINA

Extracto de la descripción

Procedimiento para el acoplamiento reductivo de un compuesto de fórmula  $XCH_2-CH-A$ , en la que X es Cl, Br ó I, R es H ó alquilo inferior y A es  $-CN$ ,  $-\overset{O}{C}OR$ ,  $-\overset{O}{C}R$  ó  $-CONR_2$ , usando como agente reductor un metal reductor de valencia cero o compuesto del mismo en combinación con una sal promotora. La invención se relaciona especialmente con un procedimiento general para la producción de dímeros lineales de compuestos de fórmula  $CH_2 = \overset{R}{C} - A$ , primeramente por hidrohalogenación a  $XCH_2-CH-A$ , seguida de acoplamiento reductivo.



Fundamento de la invención

5 La invención se relaciona con un procedimiento para el acoplamiento reductivo de compuestos particulares halo-orgánicos y en particular proporciona un procedimiento para la preparación de valiosos compuestos, tales como adiponitrilo, partiendo de compuestos económicos y fácilmente obtenibles, tales como acrilonitrilo.

10 El adiponitrilo es un producto químico de muy grande importancia potencial, puesto que se convierte fácilmente en hexametilendiamina mediante procedimientos directos. La hexametilendiamina es, por supuesto, un componente del nylon 6,6.

15 Actualmente, la mayor parte de la hexametilendiamina se prepara mediante el costoso sistema de preparar primeramente ácido adípico y convertir luego éste en hexametilendiamina. En vista de los elevados gastos inherentes a este sistema, los expertos en la materia han dedicado mucho tiempo y energías a idear otros sistemas menos costosos.

20 El acrilonitrilo ha pasado a constituir un producto químico económico y fácilmente obtenible, habiéndose dedicado grandes esfuerzos a la satisfactoria preparación del adiponitrilo a partir de aquél, mediante dimerización lineal de procedimientos de hidrodimerización. Sin embar-  
25 go, tales métodos no han resultado completamente satisfac-



torios, puesto que en las dimerizaciones lineales los rendimientos son muy bajos y tienden a producirse también elevadas cantidades tanto de polímero como de dímero ramificado. En la patente estadounidense nº 3.225.083, por ejemplo, se exponen dimerizaciones lineales con el uso de catalizadores fosfínicos terciarios aromáticos, pero en el mejor de los casos producen cantidades menores de dímero lineal. Las hidrodimerizaciones producen mejores obtenciones de adiponitrilo, pero inevitablemente se producen también elevadas cantidades de propionitrilo, haciendo así económicamente inatractivo al procedimiento. Por ejemplo, la patente británica nº 1.079.696 muestra una dimerización en la que se usa un catalizador de rutenio y con la que se obtienen productos lineales con un rendimiento inferior al 50%, basado en el acrilonitrilo consumido.

También se han expuesto hidrodimerizaciones en las que se usan amalgamas de metales alcalinos, pero en las que unos bajos rendimientos y grandes ineficiencias han constituido importantes desventajas. La patente estadounidense nº 3.215.726 trata de proporcionar una mejora mediante el uso de betaalopropionitrilo en combinación con acrilonitrilo en el sistema de amalgamas de metales alcalinos, pero todavía muestra una elevada producción de propionitrilo y unos deficientes rendimientos en la

28 OCT 1970  


- 4 -

5 obtención de adiponitrilo, a pesar del uso de costosos procedimientos y reactivos. Los procedimientos de hidrodimerización electrolíticos presentan los problemas inherentes al uso de células electrolíticas, es decir, un proporcional costo de inversión para un incremento de capacidad en lo que respecta a las células electrolíticas, y elevados costos de energía.

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

15 Por ejemplo, en la patente británica nº 858.514 se muestra el acoplamiento de compuestos cianos alílicos cloro-sustituídos. Sin embargo, no se muestra el acoplamiento de compuestos halogenados no activados.

20 Solicitudes relacionadas

La presente solicitud es una continuación en parte de las copendientes solicitudes Núms. 801.757, depositada el 24 de febrero de 1969; 801.758, depositada en la misma fecha que la anterior y 835.722, depositada el 25 .23 de junio de 1969.



Resumen de la invención

De acuerdo con la presente invención, se acopla un compuesto orgánico de fórmula  $X-CH_2-\overset{R}{CH}-A$  mediante reacción en fase líquida, a 50 - 250°C aproximadamente, para obtener el producto acoplado  $A-\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-A$ , en el que A es  $-CN$ ,  $-\overset{O}{C}OR$ ,  $-\overset{O}{C}R$  ó  $-CONR_2$ , R es hidrógeno o alquilo inferior (1 a 4 átomos de carbono) y X es cloro, bromo o yodo. En la versión más preferida, con mucho, el adiponitrilo se prepara mediante el acoplamiento de 3-halo-  
propionitrilo, especialmente 3-bromopropionitrilo.

En una práctica particular, el anterior producto acoplado se prepara a partir del compuesto insaturado  $CH=\overset{R}{C}-A$  mediante las operaciones de reaccionar dicho compuesto insaturado con  $HX$  para producir  $XCH_2-\overset{R}{CH}-A$ , seguido del acoplamiento de este último producto. Los compuestos  $CH_2=\overset{R}{C}-A$  en los que R y A son como anteriormente se indica, experimentan una adición anti-Markownikoff de  $HX$ , lo cual es esencial para obtener el producto halo-orgánico que se acopla para formar el derivado lineal saturado del material insaturado antes referido.

Aunque la invención tiene una amplia aplicabilidad, en una práctica especialmente ventajosa se proporciona un procedimiento para producir adiponitrilo, es decir,  $N\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv N$ , a partir de 3-halo-propionitrilo. Se comprenderá naturalmente que el adiponitrilo es convertido



fácilmente en hexametildiamina por técnicas conocidas.

Detalles de la invención

A. El compuesto halo-orgánico.

5 El compuesto halo-orgánico tiene la fórmula  
 $X-CH_2-\overset{R}{\underset{|}{C}}H-A$ , en la que X es cloro, bromo o yodo, R es  
hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$  y A es  $-CN$ ,  $-\overset{O}{\parallel}COR$ ,  $-\overset{O}{\parallel}CR$  ó  $-CONR_2$ .  
Ejemplos son el 3-bromopropionitrilo, 3-cloropropionitri-  
lo, 3-yodopropionitrilo, 3-bromo-2-metil-propionitrilo,  
3-cloro-2-metil-propionitrilo, 3-yodo-2-metil-propioni-  
10 trilo, ácido 3-bromopropiónico, ácido 3-cloropropiónico,  
ácido 3-yodopropiónico, propionato 3-bromo-metílico, pro-  
pionato 3-cloro-metílico, propionato 3-yodo-metílico,  
3-bromo-propionamida, 3-cloro-propionamida, 3-yodo-pro-  
pionamida, metil(2-bromoetil)cetona, metil(2-yodoetil)  
15 cetona y metil(2-cloroetil)cetona.

B. Preparación del compuesto haloorgánico.

Los compuestos halo-orgánicos que se acoplan de  
acuerdo con la presente invención se preparan muy adecua-  
damente mediante adición de haluro de hidrógeno al precu-  
20 sor insaturado, es decir,  $CH_2=\overset{R}{\underset{|}{C}}-A + HX \longrightarrow XCH_2-\overset{R}{\underset{|}{C}}-A$ ,  
donde X, R y A son como se describe anteriormente. Natu-  
ralmente, son posibles y podrían utilizarse otros métodos  
en la práctica de la presente invención.

La adición de haluro de hidrógeno se efectúa  
25 ventajosamente poniéndolo en contacto con precursor insa-



turado líquido en condiciones moderadas, concretamente a 10 - 100°C, por ejemplo. El haluro de hidrógeno puede ser líquido o vapor.

5 Pueden emplearse todas las técnicas de vapor, pero no son las preferidas.

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

10 Preferiblemente, el haluro de hidrógeno gaseoso se pasa al compuesto insaturado líquido hasta que cesa sustancialmente la reacción de adición, por ejemplo 5 minutos a 10 horas, recuperándose seguidamente el producto beta-halocompuesto  $X-CH_2-\overset{R}{CH}-A$  mediante destilación directa.

C. El agente reductor.

15 El acoplamiento reductivo de la presente invención se lleva a cabo en presencia de una composición acopladora constituida por dos componentes esenciales, concretamente un agente acoplador seleccionado entre el grupo  
20 consistente en Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb y Bi, usado como el metal o como un compuesto de valencia cero de metal, tal como el carbonilo, junto con una sal promotora como segundo componente. Además, pueden usarse también como agente acoplador compuestos de Cr, V y Ti en los que el Cr, V y Ti se encuentren  
25 en el estado de valencia inferior, es decir,  $Cr^{+2}$ ,  $V^{+2}$  y



Ti<sup>2+</sup>.

5 Como aspecto esencial de la presente invención,  
la provisión de la sal promotora en la composición de acoplamiento ejerce ciertos efectos importantes. En primer lugar, la sal promotora mejora grandemente la velocidad de la reacción de acoplamiento, reduciendo así los tiempos de reacción y los períodos de inducción. Como efecto también esencial, el uso de la sal promotora mejora grandemente la selectividad del acoplamiento al producto deseado. En efecto, mediante el uso de la sal promotora pueden emplearse varios metales de acoplamiento, que son sustancialmente inefectivos en el acoplamiento en ausencia de dicha sal.

10

Las sales promotoras son sales (preferiblemente anhidras) que tienen una sustancial solubilidad en el sistema de reacción, por ejemplo en la medida del 0,1% en peso por lo menos y preferiblemente del 1% en peso como mínimo. El catión de la sal puede ser un grupo amónico, fosfónico, alquil-amónico, alquil-fosfónico o amino, pero preferiblemente será litio, magnesio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio, zirconio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, hafnio, tantalio, tungsteno, renio, osmio, iridio o platino. El anión de la sal es preferiblemente un halógeno tal como bromo, yodo o cloro, pero también puede ser

15

20

25



sulfato, nitrato, fosfato, borato, acetyl-acetonato, óxido y similares. De hecho, puede emplearse sustancialmente cualquier anión para proporcionar una adecuada solubilidad a la sal promotora.

5                   En general, las proporciones relativas del agente de acoplamiento y de la sal promotora son del orden de 0,01 a 100 partes en peso de sal por parte de agente acoplador, preferiblemente de 0,1 a 10 partes de sal por parte de agente y más deseablemente de 1 a 5 partes de sal por parte  
10 de agente. Este puede añadirse a la reacción junto con la sal promotora o bien ésta última puede generarse in situ mediante reacción de una porción del metal o compuesto de acoplamiento. Debe destacarse que en cualquier caso, durante la reacción de acoplamiento, el propio agente acopla-  
15 dor reacciona formando adicionales cantidades de sal promotora. En el caso del hierro metálico, por ejemplo, durante el acoplamiento reductivo, el  $Fe^0$  reacciona formando  $FeX_2$ , siendo este último una efectiva sal promotora. Resultará pues evidente que la relación entre agente de acoplamiento y sal promotora experimenta generalmente un cambio continuo  
20 durante una reacción por cargas, a medida que reacciona progresivamente el agente acoplador. Las relaciones anteriormente indicadas entre agente acoplador y sal promotora se refieren a las relaciones presentes en el sistema de  
25 reacción durante una parte predominante por lo menos del



acoplamiento del compuesto halo-orgánico, es decir, durante un 50% por lo menos del acoplamiento, preferiblemente durante un 70% por lo menos y más deseablemente durante un 90% por lo menos del acoplamiento.

5                   En lo que respecta al agente acoplador, la práctica más preferida, con mucho, de la invención, implica el uso de hierro, cromo, cobalto, níquel, plata o cobre metálicos como agente acoplador. El hierro y el cobre son los más preferidos. Además, es preferible, aunque no esencial, que éstos se añadan en forma finamente dividida, 10 por ejemplo como polvo metálico, aunque los metales en forma voluminosa, por ejemplo como láminas o grandes partículas, han resultado ser también eficaces en el procedimiento de la invención. Los metales pueden formarse también 15 in situ, como por descomposición de un compuesto precursor.

                  Como se verá por datos ulteriores, no todos los agentes acopladores y sales promotoras tienen una utilidad equivalente. Varios de los agentes acopladores poseen elevada actividad y pueden usarse con todas las sales promotoras, en tanto que algunos agentes acopladores son menos 20 activos y solo deberán emplearse en combinación con las sales promotoras más activas. Por ejemplo, los agentes de acoplamiento más activos son el cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, zinc, cadmio, indio y telurio como metales 25 o compuestos de valencia cero, o en el caso del cromo, tam-



bién como compuestos  $\text{Cr}^{+2}$ . Estos agentes acopladores pueden usarse con cualquiera de las sales promotoras enumeradas. Los agentes de acoplamiento menos activos son el cobre, plata, mercurio, talio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, titanio y vanadio como metales o compuestos de valencia 5 cero, o en el caso del Ti y V, como compuestos  $\text{Ti}^{+2}$  ó  $\text{V}^{+2}$ . Estos agentes de acoplamiento solo deberán emplearse en combinación con las sales promotoras más activas, que son las sales de litio, magnesio, titanio, zirconio, vanadio, 10 cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y aluminio.

En la práctica adecuada de la presente invención, pueden usarse mezclas de los agentes acopladores, incluyendo aleaciones, junto con una de las sales promotoras o una mezcla de ellas.

15 El agente acoplador y el promotor se incorporan en el sistema de reacción en cantidad suficiente para proporcionar el deseado acoplamiento reductivo. Por "acoplamiento reductivo", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, se entiende un acoplamiento 20 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 emplee un solo compuesto halo-orgánico, el producto acoplado representará un dímero reducido del precursor del compuesto 25 halo-orgánico. Cuando se emplee una mezcla de dife-



rentes compuestos halo-orgánicos, el producto acoplado representará una mezcla de dímeros de los precursores de cada uno de los compuestos halo-orgánicos, como asimismo de co-dímeros.

5 D. Condiciones de la reacción de acoplamiento.

El acoplamiento reductivo se lleva a cabo en fase líquida, siendo la presión del sistema total suficiente para mantener la fase líquida, por ejemplo de 0,1 a 4000 atmósferas aproximadamente, y preferiblemente de 1 a 100. Preferiblemente se excluirá el oxígeno y se empleará una atmósfera inerte, por ejemplo de N<sub>2</sub>, argon, CO<sub>2</sub>, helio o similar. Sin embargo, con catalizadores de compuestos carbonilos, es preferible una atmósfera de CO.

10 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 deseada conversión, variando unos adecuados tiempos de reacción entre 1 minuto y unas 50 horas, deseablemente entre 30 minutos y 40 horas y preferiblemente 20 te entre 2 y 20 horas.

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

25 Por ejemplo, en el caso de 3-halopropionitrilo,



es ventajoso incorporar acrilonitrilo en el sistema de reacción para reducir la producción de propionitrilo.

Pueden emplearse disolventes, siendo preferibles los materiales que se forman durante la reacción.

5 Por ejemplo, el adiponitrilo o propionitrilo son disolventes preferidos en el acoplamiento de 3-halopropionitrilo. Sin embargo, pueden emplearse otros disolventes, ilustrados por el benceno, acetonitrilo, ácido acético, acetato etílico, clorobenceno, benzonitrilo, heptano, dimetil  
10 formamida, dioxano, ciclohexano, tetrahidrofurano, trietilenglicol y similares. Preferiblemente, la mezcla de reacción se mantendrá sustancialmente anhidra.

Las mezclas adecuadas para efectuar el acoplamiento reductivo pueden presentar la siguiente composición ilustrativa, en peso, sobre una base libre de composición acopladora:  
15

	<u>En general</u>	<u>Deseable</u>	<u>Preferible</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%

20 Cuando se emplee el precursor insaturado del compuesto halo-orgánico, es frecuentemente ventajoso utilizar inhibidores de polimerización a fin de evitar la formación de polímero. Estos inhibidores no interfieren las reacciones de acoplamiento y suprimen eficazmente la forma-



ción de polímero. Ilustrativamente, los inhibidores se usan en proporciones que varían entre el 0,01 y el 10% en peso aproximadamente, basado en el citado precursor insaturado. Ejemplos específicos de inhibidores incluyen la hidroqui-  
5 nona, azul de metileno, p-nitrosodimetilanilina, metoxifenol, di-t-butil-para-cresol y similares.

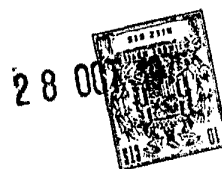
F. Separación de la mezcla producto.

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

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

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

20 En cada uno de los citados procedimientos, la mezcla de reacción contiene el producto acoplado, es decir,  $A-\overset{R}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{R}{\text{CH}}-A$ , el agente acoplador reaccionado en forma del haluro, por ejemplo  $\text{FeX}_2$  ó  $\text{NiX}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ , así como la sal promotora, pudiendo contener disolvente, compuesto halogenado sin reaccionar y/o agente acoplador, el precursor del  
25 compuesto halogenado insaturado e igualmente una pequeña



proporción de subproducto.

5 En una operación adecuada, la mezcla de reacción se resuelve mediante 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 el agente acoplador en forma del haluro y puede contener algún polímero, los aparatos de vacío con superficie raspada son adecuados para separar volátiles de sólidos presentes en la mezcla de reacción.

10 Los sólidos pueden desecharse o elaborarse mediante procedimientos conocidos para la recuperación del agente acoplador y de contenidos de haluros.

15 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 fase mezclada resultante se separa en una fase orgánica que contiene el grueso de los constituyentes orgánicos y una fase acuosa que contiene el agente acoplador y la sal promotora reaccionados. La

20 fase acuosa contendrá algunos materiales orgánicos, que pueden recuperarse mediante separación y/o extracción, como por ejemplo con benceno o disolvente similar. Las sales se recuperan mediante procedimientos convencionales y el agente acoplador reaccionado puede convertirse en HX y agente

25 acoplador por procedimientos conocidos. Los materiales orgá-



nicos se resuelven fácilmente por destilación fraccionada.

Resultarán evidentes y podrán emplearse otras técnicas.

Producción de adiponitrilo.

5                   La presente invención es especialmente útil para la producción de adiponitrilo, pudiendo conseguirse unas selectividades de reacción y rendimientos extraordinariamente elevados.

10                   En esta versión de la invención, el compuesto halo-orgánico es 3-bromopropionitrilo, 3-cloropropionitrilo ó 3-yodopropionitrilo o mezclas de ellos. Es preferible el compuesto bromo. En cuanto al agente acoplador, es preferible hierro o cobre metálicos en forma finamente dividida, en combinación con una adecuada sal promotora.

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

20                   En una práctica, el 3-halopropionitrilo y el agente acoplador y la sal promotora se cargan en el reactor, se calientan a la adecuada temperatura de reacción 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

25



técnica, se añade ventajosamente acrilonitrilo con el 3-halopropionitrilo para acentuar la selectividad al deseado adiponitrilo. El agente acoplador en forma de compuesto haluro puede recuperarse y desecharse o convertirse en su forma original para su reutilización, mientras que la sal promotora puede recuperarse para su reutilización.

En una práctica variante, el proceso se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos continuos. Se carga un reactor con 3-halopropionitrilo, acrilonitrilo y composición acopladora y se calientan a la temperatura de reacción. Se añaden continuamente acrilonitrilo, 3-halopropionitrilo y composición acopladora y se retira continuamente la mezcla de reacción líquida. Esta se separa por destilación y/o extracción con reciclo de halopropionitrilo y acrilonitrilo, recuperación de producto adiponitrilo y desecho o recuperación, regeneración y reciclo de agente acoplador y sal promotora.

Resultarán evidentes para los expertos en la materia otros procedimientos, que pueden emplearse. Por ejemplo, el compuesto halo-orgánico que se acopla no es preciso añadirlo como tal, sino que puede formarse in situ, como por ejemplo mediante la reacción de haluro de hidrógeno y un adecuado precursor.

En los siguientes ejemplos, que sólo pretenden ilustrar la invención, las partes se indican en peso, salvo



indicación en contrario.

EJEMPLO 1

Preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

5 Se cargan 2800 g de acrilonitrilo en un matraz  
de tres cuellos y 5 litros de capacidad, equipado con un  
agitador, condensador y un tubo para entrada de 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  
10 de bromuro de hidrógeno cesa al cabo de unas 3 horas. Luego  
se destila la solución a través de una columna Oldershaw de  
20 platos 1 y de 25,4 mm, a una relación de reflujo de 3/1  
y a 10 mm de Hg. La fracción producto destila a 75-76°C y  
se recupera producto 3-bromopropionitrilo con un rendimien-  
15 to del 96%.

Se carga una porción del resultante 3-bromopropio-  
nitrilo, 110 g, con 12 g de polvo de hierro, 24 g de bromu-  
ro ferroso y 6,4 g de acrilonitrilo (que contienen 0,2 g  
de azul de metileno) en un autoclave de vidrio de 500 cm<sup>3</sup>,  
20 bajo riego de nitrógeno. Se somete a presión el autoclave  
con 3,5 Kg/cm<sup>2</sup> manométricos de nitrógeno y se calienta con  
agitación durante 6 horas a 150°C. Después de enfriarse a  
temperatura ambiente, se añaden 360 cm<sup>3</sup> de agua destilada  
y se agita la mezcla durante media hora, separándose luego  
25 en fases acuosa y orgánica. Se extracta tres veces la fase



acuosa con 40 cm<sup>3</sup> de 3-bromopropionitrilo y los extractos se combinan con la fase orgánica.

5 Se analiza la fase orgánica mediante cromatografía gas-líquido, conteniendo 16 g de adiponitrilo y 2 g de propionitrilo.

Esencialmente toda la sal de hierro se encuentra en la fase acuosa. La conversión de hierro es del 100% y la obtención de adiponitrilo, basada en el hierro reaccionado, es del 70% molar aproximadamente.

10 Se destila la fase orgánica a través de una columna Vigreux (12,7 x 406,4 mm) a 200 ml de Hg y a una relación de reflujo de 5/1 para separar propionitrilo y acrilonitrilo, luego a 10 mm de Hg para recuperar 3-bromopropionitrilo (temperatura de cabeza de 75°C) y finalmente a 2 mm  
15 de Hg para recuperar adiponitrilo (temperatura de cabeza de 136-140°C). La obtención real de adiponitrilo es del 96% de la cantidad observada por análisis en la capa orgánica.

Mediante análisis de carbono del residuo de destilación y análisis de sub productos, la conversión de  
20 3-bromopropionitrilo se calcula en el 52% y la selectividad a adiponitrilo, basada en el 3-bromopropionitrilo convertido, es del 80% molar.

#### EJEMPLO 1 a

25 Se cargan 125 g de 3-bromopropionitrilo (preparado según el ejemplo 1), 12,5 g de acrilonitrilo (que con-

28 OCT 1974

tienen 0,01 g de hidroquinona), 188 g de benzonitrilo, 59 g de polvo de cobre y 12,5 g de bromuro ferroso en un autoclave de vidrio de 1000 cm<sup>3</sup>, bajo riego de nitrógeno. Luego se somete a presión el autoclave con nitrógeno a 5 3,5 Kg/cm<sup>2</sup> y se calienta con agitación durante 6 horas a 160°C. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se añaden 150 cm<sup>3</sup> de HBr al 2% en agua y 100 cm<sup>3</sup> de 3-bromopropionitrilo y se agita la mezcla durante media hora. Se filtra dicha mezcla para recuperar cobre sin reaccionar, 10 que se lava con 3-bromopropionitrilo y agua. Se combinan el filtrado y los lavados y la mezcla resultante se separa en una fase acuosa y otra orgánica. Se extrae tres veces la fase acuosa con benzonitrilo y se combinan los extractos con la fase orgánica. Esencialmente todo el bromuro 15 ferroso se encuentra en la fase acuosa, mientras que el grueso del bromuro cuproso formado durante la reacción de acoplamiento se encuentra en la fase orgánica.

La conversión de cobre es del 63%. Se destila la fase orgánica hasta un residuo en un evaporador giratorio 20 a una presión de 2 mm de Hg y a una temperatura de destilación final de 220°C. Se observa mediante análisis que el residuo contiene bromuro cuproso y una pequeña parte de subproductos orgánicos. Se analiza una porción del material superior mediante cromatografía gas-líquido para productos 25 de reacción. Se fracciona otra porción a través de una co-



lumna Vigreux a presión reducida. Se recupera adiponitrilo puro a una temperatura superior a 136-140°C y a una presión de 2 mm de Hg.

5 La obtención real de adiponitrilo es del 97% de la cantidad observada mediante análisis por cromatografía gas-líquido.

10 La obtención de adiponitrilo, basada en el cobre convertido, es del 75% molar. Por análisis de carbono del residuo de la destilación y por análisis de subproductos, la selectividad a adiponitrilo, basada en el 3-bromopropionitrilo convertido, es del 84%.

EJEMPLO 2.

Preparación de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

15 Se cargan 2800 g de acrilonitrilo en un matraz de tres cuellos y 5 litros de capacidad, equipado con un agitador, condensador y un tubo de entrada para gas. Se introduce cloruro de hidrógeno anhidro en el acrilonitrilo, 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 20 4 horas. Se destila la solución a 200 mm de Hg en una columna Oldershaw de 20 platos y 25,4 mm a una relación de reflujo de 2/1, bajo nitrógeno, para separar acrilonitrilo sin reaccionar. Se continua la destilación a 10 mm de Hg para recuperar 3-cloropropionitrilo, a una temperatura 25



superior de 65-68°C, con un rendimiento del 82%.

5 Se carga una porción del resultante 3-cloropropio-  
nitrilo, 500 g, con 40 g de hierro en polvo, 90 g de bro-  
muro ferroso y 50 g de acrilonitrilo (que contienen 0,1 g  
de hidroquinona) en un autoclave de 1 litro de capacidad,  
revestido de vidrio. Después de someter a presión el reci-  
piente con nitrógeno a 17,5 Kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura am-  
biente, se calienta la mezcla con agitación durante 6 horas  
a 175°C, se enfría a temperatura ambiente y luego se agita  
10 durante media hora con un volumen igual de agua. Se extrac-  
ta la mezcla con 300 cm<sup>3</sup> de éter.

15 Se observa mediante análisis que prácticamente  
la totalidad de las sales de hierro se encuentran en la  
capa acuosa en forma de sales ferrosas. La conversión de  
hierro es del 100%.

20 Se destila la capa orgánica a presión atmosférica  
en una columna Vigreux (12,7 x 406,4 mm) y a una relación  
de reflujo de 3/1 para recuperar éter, a 200 mm de Hg para  
recuperar propionitrilo y acrilonitrilo, a 10 mm de Hg para  
recuperar 3-cloropropionitrilo (temperatura de cabeza de  
65-69°C) y a 2 mm de Hg para recuperar adiponitrilo (tem-  
peratura de cabeza de 136-139°C).

25 Mediante un análisis de carbono del residuo y  
análisis del producto y subproductos, tanto en capa acuosa  
como orgánica, se observa que la selectividad del adipo-



nitriilo es del 70% molar, basado en una conversi3n del 26% de 3-cloropropionitrilo.

EJEMPLO 3.

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

10 Las reacciones se efectuan en vidrio. Cada reactor de vidrio se carga con los materiales designados y se calienta a la temperatura de reacci3n indicada, a la que se mantiene durante el tiempo se±alado. Luego se enfria cada mezcla y se analiza para determinar el contenido en adiponitrilo y propionitrilo, lo cual constituye una medida segura de la selectividad de la reacci3n. Debe tenerse en cuenta que estos ejemplos se destinan a mostrar el efecto de varios reactivos y condiciones de reacci3n y no representan unas operaciones 3ptimas desde el punto de vista del rendimiento o conversi3n. El 3-bromopropionitrilo y el 3-cloropropionitrilo usados se preparan como se describe en los ejemplos 1 y 2, respectivamente. Los resultados se indican en la siguiente tabla, en las que las partes  
15  
20 son en peso:



<u>Operación</u> <u>Nº</u>	<u>Partes</u> <u>de bromo-</u> <u>propio-</u> <u>nitrilo.</u>	<u>Partes</u> <u>de acrílo-</u> <u>nitrilo.</u>	<u>Metal</u>	<u>Composición acopladora</u>	
				<u>Partes</u>	<u>Sal</u>
1	292	8	Fe	20	VBr <sub>3</sub>
2	292	8	Fe	20	CuBr <sub>2</sub>
3	292	8	Fe	20	NiBr <sub>2</sub>
4	292	8	Fe	20	FeBr <sub>3</sub>
5	292	8	Fe	20	ZnBr <sub>2</sub>
6	292	8	Fe	20	CrBr <sub>3</sub>
7	292	8	Fe	20	CoBr <sub>2</sub>
8	292	8	Fe	20	MnBr <sub>2</sub>
9	292	8	Fe	20	NH <sub>4</sub> Br
10	292	8	Fe	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBr
11	292	8	Cu	20	FeBr <sub>2</sub>
12	292	8	Cu	20	FeBr <sub>3</sub>
13	292	8	Cu	20	CrBr <sub>3</sub>
14	292	8	Cu	20	LiBr



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C.</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitrilo, % basado en metal acoplador</u>
1	81	150	1	95.0	10.4
2	62	150	1	85.0	17.5
3	61	150	1	75.0	47.5
4	83	150	1	93.0	36.0
5	63	150	1	55.0	21.3
6	81	150	1	100.0	55.0
7	60	150	1	30.0	20.6
8	60	150	1	50.0	25.8
9	25	150	1	65.0	23.1
10	58	150	1	80.0	27.6
11	60	150	3	80.0	44.0
12	83	150	3	90.0	29.7
13	81	150	3	100.0	39.4
14	24	150	3	60.0	25.4



<u>Operación</u> <u>Nº</u>	<u>Partes</u> <u>de bromo-</u> <u>propio-</u> <u>nitrilo.</u>	<u>Partes de</u> <u>acri-</u> <u>lo-</u> <u>nitrilo.</u>	<u>Composición acopladora</u>		
			<u>Metal</u>	<u>Partes</u>	<u>Sal</u>
15	292	8	Cu	20	FeBr <sub>2</sub> CrBr <sub>3</sub>
16	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
17	292	8	Cr	20	FeBr <sub>2</sub>
18	292	8	Ni	20	FeBr <sub>2</sub>
19	292	8	Nn	20	FeBr <sub>2</sub>
20	292	8	Co	20	FeBr <sub>2</sub>
21	292	8	Ag	10	FeBr <sub>2</sub>
22	292	8	Cd	10	FeBr <sub>2</sub>
23	292	8	Zn	10	FeBr <sub>2</sub>
24	292	8	Bi	10	FeBr <sub>2</sub>
25	292	8	Sb	10	FeBr <sub>2</sub>
26	292	8	Sn	10	FeBr <sub>2</sub>
27	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
28	292	8	Fe	20	FeBr <sub>3</sub>



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitrilo, % basado en metal acoplador</u>
15	30 40	150	2	100.0	46.5
16	60	150	3	100.0	67.5
17	60	150	3	92.5	79.5
18	60	150	3	60.0	64.0
19	60	150	3	100.0	9.1
20	60	150	3	81.5	51.2
21	60	150	3	55.0	59.0
22	60	150	3	100.0	26.0
23	60	150	3	90.0	27.5
24	30	150	3	90.0	45.0
25	30	150	3	65.0	18.1
26	30	150	3	99.0	38.0
27	60	150	1	95.0	48.0
28	33	150	1	75.0	21.3



Operación Nº	Partes de bromo- propio- nitriilo.	Partes de acriilo- nitriilo.	Metal	Composición acopladora	
				Partes	Sal
29	292	8	Fe	20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
30	292	8	Fe	20	FeCl <sub>3</sub>
31	292	8	Fe	20	Fe acetilacetionato
32	292	8	Fe	20	FeSO <sub>4</sub>
33	292	8	Cr	20	FeBr <sub>2</sub>
34	292	8	Cr	20	FeBr <sub>3</sub>
35	292	8	Cr	20	CrBr <sub>3</sub>
36	292	8	Cr	20	LiBr
37	292	8	Fe	10	FeBr <sub>2</sub>
38	292	8	Fe	30	FeBr <sub>2</sub>
39	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
40	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
41	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
42	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C.</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitrilo, % basado en metal acoplador</u>
29	22	150	1	80.0	13.0
30	45	150	1	75.0	25.0
31	100	150	1	97.0	45.5
32	42	150	1	70.0	10.4
33	60	150	3	82.5	79.5
34	83	150	3	95.0	61.0
35	81	150	3	100.0	57.0
36	24	150	3	100.0	53.5
37	60	150	0.5	50.0	40.8
38	60	150	0.5	36.0	24.4
39	40	150	0.5	27.0	29.5
40	40	150	1.0	63.0	39.4
41	40	150	1.5	99.0	57.7
42	40	150	2.0	100.0	63.5



Operación Nº	Partes de bromo- propio- nitrilo.	Partes de acrilo- nitrilo.	Metal	Composición acopladora	
				Partes	Sal
43	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
44	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
45	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
46	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
47	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
48	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
49	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
50	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
51	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
52	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
53	308	--	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
54	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
55	276	16	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
56	243	32	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitri- lo, % basado en metal acoplador</u>
43	40	150	3.0	100.0	65.5
44	40	150	17.0	100.0	65.5
45	10	150	0.5	24.0	18.1
46	10	150	1.0	61.0	25.9
47	10	150	2.0	100.0	34.5
48	60	160	0.5	79.0	45.5
49	60	160	1.0	98.0	51.8
50	60	160	1.5	100.0	54.5
51	60	160	2.0	100.0	56.2
52	60	160	6.0	100.0	58.0
53	60	150	1.0	81.0	61.5
54	60	150	1.0	95.0	48.0
55	60	150	1.0	93.0	49.5
56	60	150	1.0	79.0	69.5



Operación Nº	Partes de bromo- propio- nitrilo.	Partes de acri- lo- nitrilo.	Metal	Composición acopladora	
				Partes	Sal
57	211	48	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
58	162	72	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
59	113	96	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
60	292	8	Hg	100	FeBr <sub>2</sub>
61	204 <sup>(1)</sup>	8	Cu	50	FeBr <sub>2</sub>
62	292	8	Cu	20	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> HPEr
63	100 <sup>(2)</sup>	10 <sup>(3)</sup>	Cu	10	FeBr <sub>2</sub>
64	100 <sup>(5)</sup>	10 <sup>(6)</sup>	Cu	10	FeBr <sub>2</sub>
65	292	8	CrI <sub>2</sub>	50	FeBr <sub>2</sub>
66	146	8	Cr	10	----
67	146	8	Co	10	----
68	146	8	Ni	10	----
69	146	8	Cu	10	----
70	146	8	Ag	10	----



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C.</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitrilo, % basado en metal acoplador</u>
57	60	150	1.0	66.0	29.4
58	60	150	1.0	46.0	32.3
59	60	150	1.0	30.0	42.8
60	30	150	3	10.0	75.0
61	30	175	6	60.0	55.0
62	95	150	3	70.0	51.0
63	30	150	3	45.0	20.0 <sup>(4)</sup>
64	30	150	3	60.0	50.0 <sup>(7)</sup>
65	60	150	3	----	43.0
66	--	150	3	L 2	---- <sup>(8)</sup>
67	--	150	3	L 5	---- <sup>(8)</sup>
68	--	150	3	L 5	---- <sup>(8)</sup>
69	--	150	3	9	---- <sup>(8)</sup>
70	--	150	3	L 2	---- <sup>(8)</sup>

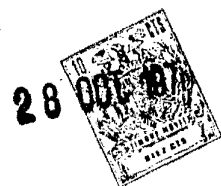


<u>Operación</u> <u>Nº</u>	Partes de bromo- propio- nitrilo-	Partes de acri- nitrilo.	<u>Metal</u>	<u>Composición acopladora</u>	
				<u>Partes</u>	<u>Sal</u>
71	146	8	Cd	10	----
72	146	8	Zn	10	----
73	292	8	Fe	20	----
74	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
75	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
76	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
77	292	8	Fe	20	FeBr <sub>2</sub>
78	292	8	Cu	20	CuBr <sub>2</sub>



<u>Operación Nº</u>	<u>Partes</u>	<u>Temp. °C.</u>	<u>Tiempo horas</u>	<u>Conver- sión de metal acopla- dor, %</u>	<u>Conversión a adipo- nitrilo, % basado en metal acoplador</u>
71	--	150	3	10	----(8)
72	--	150	3	r 90	----(8)
73	--	150	3	63	42
74	10	150	3	100	55.4
75	20	150	3	100	61.0
76	40	150	3	100	65.4
77	60	150	3	100	67.5
78	62	150	3	---	----(8)

- (1) 3-cloropropionitrilo
- (2) Acido 3-bromopropiónico
- (3) Acido acrílico
- (4) Conversión a ácido adípico
- (5) Ester etílico del ácido 3-bromopropiónico
- (6) Acrilato etílico
- (7) Conversión a éster dietílico del ácido adípico
- (8) A lo sumo, solo una ligerísima formación de adiponitrilo



Por los datos anteriores, puede verse que se consiguen unos resultados extraordinariamente buenos mediante la práctica de la presente invención.

5 Las operaciones 1 a 10, 16, 27, 28, 37 a 59 y 74 a 77 muestran la utilidad de un considerable número de sales promotoras bromuros usadas en combinación con hierro metálico como agente acoplador. Puede verse que se consiguen unos resultados particularmente notables con las sales promotoras de bromuro de cromo y bromuro de hierro.

10 Las operaciones 11 a 15 y 61-62 describen los ventajosos resultados conseguidos con el uso de varias sales promotoras de bromuro activo con cobre metálico como agente acoplador. Una vez más, se logran resultados superiores con sistemas que implican el uso de sales promotoras de cromo y hierro. La operación 69 se ofrece como comparación y demuestra que el cobre por sí solo no es un  
15 eficaz agente acoplador. La operación 78 se ofrece también como comparación y muestra que el cobre promovido con bromuro cuproso no es una buena composición acopladora.

20 La operación 16 ilustra una práctica especialmente ventajosa de la invención, que emplea hierro como agente acoplador y sal promotora de hierro. Las operaciones 17 a 26 y 60 demuestran la utilidad de un considerable número de agentes acopladores cuando se usan en combinación con la sal promotora, en este caso bromuro de hierro.  
25

10  
23 OCT. 1970

A efectos comparativos, las operaciones 66 a 72 indican la ineficacia de varios de los agentes acopladores cuando no se usa sal promotora.

5 Las operaciones 27 a 32 demuestran ampliamente la obtención de actividad promotora con sales de una amplia gama de aniones. Las operaciones 33 a 36 demuestran que el cromo en combinación con varias sales promotoras representa un sistema acoplador extraordinariamente eficaz.

10 Las operaciones 37 y 38 se ofrecen para demostrar la importancia de disponer unas cantidades bastante elevadas de la sal promotora respecto al metal acoplador. Por ejemplo, en la operación 37, se consiguen unos resultados sustancialmente mejorados en comparación con la operación 38 en el sistema que implica una cantidad relativa considerablemente superior de la sal promotora. De igual modo, 15 las operaciones 73 y 77 demuestran claramente el efecto de variables cantidades de sales promotoras ( $\text{FeBr}_2$ ) sobre la selectividad de acoplamiento y conversión, usando hierro como agente acoplador. En general, se obtienen tanto elevadas conversiones como selectividades superiores con crecientes cantidades de la sal promotora. 20

25 Las operaciones 39 a 44 ilustran el efecto del tiempo de reacción sobre el sistema de acoplamiento, demostrando que se obtienen unas superiores conversiones y selectividades a mayores tiempos de reacción.



De igual modo, las operaciones 45 a 47 ilustran también el efecto del tiempo cuando se emplea un sistema que implica diferentes cantidades relativas de metal acoplador y sal promotora. Este conjunto de operaciones puede compararse con el anterior conjunto de ellas, resultando plenamente evidente las ventajas del uso de incrementadas proporciones de sal promotora.

Las operaciones 48 a 52 ilustran también el efecto del tiempo de reacción.

Las operaciones 53 a 59 demuestran que es ventajoso emplear el monómero insaturado, en este caso acrilonitrilo, en el sistema acoplador, pero que deben evitarse proporciones elevadas.

La operación 61 muestra el acoplamiento de 3-cloro propionitrilo usando el sistema  $\text{Cu} - \text{FeBr}_2$ .

La operación 63 muestra la producción de ácido adípico mediante acoplamiento de ácido 3-bromopropiónico de acuerdo con la invención.

La operación 64 muestra la producción del éster dietílico del ácido adípico mediante acoplamiento del éster etílico de ácido 3-bromopropiónico mediante la invención.

La operación 65 muestra un compuesto  $\text{Cr}^{+2}$  como agente acoplador de acuerdo con la invención.

Se ve fácilmente por los datos anteriores que pueden conseguirse mejoras reales e importantes en el aco-



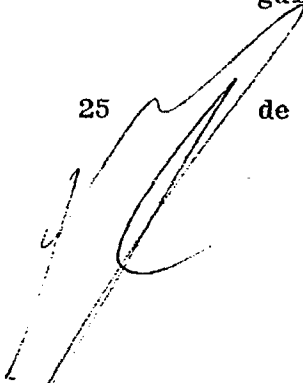
28 OCT. 1970

plamiento de compuestos orgánicos, tales como los halo-  
propionitrilos, mediante la provisión, de acuerdo con  
esta invención, de la nueva composición acopladora que  
comprende como componentes esenciales el agente acoplador,  
5 preferiblemente hierro o cobre, en combinación con la sal  
promotora, muy preferiblemente sales de hierro, níquel y  
cromo, obteniéndose resultados especialmente ventajosos  
mediante el uso de las sales halogenadas.

N O T A

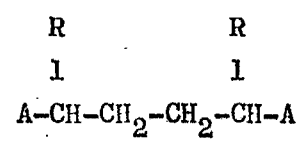
10 Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento así como la manera de realizarlo en la práctica  
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente  
indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en  
cuanto no alteren su principio fundamental. También se  
15 hace constar que el invento corresponde a una solicitud  
de patente norteamericana Ser. No. 872.395 de fecha 29 de  
octubre de 1969, acogiendo por lo tanto a los beneficios  
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo  
lo que constituye la esencia del referido invento y por  
20 lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en  
España sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL ACOPLAMIENTO REDUCTIVO  
DE COMPUESTOS HALO-ORGANICOS; caracterizándose por lo si-  
guiente:

25 1º.- Procedimiento para el acoplamiento reductivo  
de compuestos halo-orgánicos, para obtener compuestos de



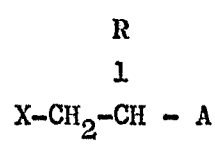


fórmula:



en la que A es  $-\text{CN}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\text{COR}}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\text{CR}}$  ó  $\text{CONR}_2$  y R es H ó alquilo inferior, caracterizado porque comprende acoplar, en fase líquida y a una temperatura del orden de 50 a 250°C, un compuesto de fórmula:

5



en la que R y A son como anteriormente se indica y X es bromo, cloro o yodo, en presencia de una composición acopladora que comprende un agente acoplador y una sal promotora.

10

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la preparación de adiponitrilo, se acopla 3-halopropionitrilo.

15

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el acoplamiento se realiza en presencia de una composición acopladora que comprende un metal acoplador seleccionado del grupo consistente en Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb y Bi o un compuesto de valencia cero del mismo o un compuesto de Cr, Ti o V de valencia +2, y de una sal promotora del grupo Li, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn,

20



Al, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y sales amónicas, fosfónicas, alquil-amónicas y alquil-fosfónicas.

5                   4º.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal promotora es haluro de Cr, Fe, Ni, ó Co.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende hierro metálico y una sal promotora de haluro de hierro.

10                   6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende hierro metálico y una sal promotora de haluro de cromo.

15                   7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende hierro metálico y una sal promotora de haluro de níquel.

20                   8º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende hierro metálico y una sal promotora de haluro de cobalto.

9º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende Cu metálico y una sal promotora de haluro de cromo.

25                   10º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora com-



prende Cu metálico y una sal promotora de haluro de níquel.

11º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende Cu metálico y una sal promotora de haluro de hierro.

5

12º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la composición acopladora comprende Cu metálico y una sal promotora de haluro de cobalto.

10

13º.- Procedimiento para el acoplamiento reductivo de compuestos halo-orgánicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 OCT. 1970

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
c. c. Fernando F. Hernández Ruiz

