

PATENTE DE INVENCION

Case No. 1050-A/I.

417174

417174-23 JUL



COFC

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,4-DICIANOBUTENO

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

Esta invención se relaciona con un método para la producción de 1,4-dicianobutenos que constituyen unos valiosos intermediarios para la producción de adiponitrilo.

El adiponitrilo es un producto químico de gran importancia comercial puesto que puede convertirse conve-

5.



nientemente en hexametildiamina, siendo esta última un componente de nylon 6,6. Con los desarrollos efectuados en el campo de la producción de acrilonitrilo, este último ha llegado a estar disponible en cantidades y a un precio que

5. hace que este material sea muy adecuado como una materia prima potencial para la producción de adiponitrilo. Realmente, se ha efectuado en varios laboratorios una gran cantidad de trabajo para encontrar una vía satisfactoria de obtención de adiponitrilo empleando acrilonitrilo como el material de partida básico.

10.

Una de dichas vías comprende la conversión de acrilonitrilo al derivado 3-halo de propionitrilo mediante la adición de haluro de hidrógeno. A continuación, este halo-propionitrilo se copula, a través del empleo de ciertos agentes de copulación, para formar el producto adiponitrilo. Ejemplos ilustrativos de patentes que caen dentro de este campo,

15. son las patentes belgas Nos. 746.415, 746.416, 758.035 y 746.417.

Otras vías han implicado la conversión electrolítica de acrilonitrilo a adiponitrilo o la copulación reductiva de acrilonitrilo empleando varias amalgamas metálicas. La técnica está llena de patentes relacionadas con este proceso, siendo una, entre tantas, la Patente USA No. 3.462.478. En adición, se ha propuesto la dimerización reductiva de acrilonitrilo en presencia de catalizadores del tipo rutenio para producir adiponitrilo. A este respecto, se hace referencia a la Patente belga No. 677.989 por citar una de tales referencias.

20.

25.

Otro método más que ha sido considerado, es la dimerización directa de acrilonitrilo al derivado 1,4-diciano

30.



lineal o mezclas que contienen este derivado. En relación con esto, la Patente USA No. 3.538.141 proporciona un buen análisis de la técnica anterior en este campo y presenta un método catalítico para llevar a cabo la dimerización lineal.

5. Por diversas razones, los métodos anteriormente propuestos para la conversión de acrilonitrilo a adiponitrilo no han sido del todo satisfactorios. Entre las desventajas de dichos procedimientos anteriores se encuentran las elevadas necesidades de energía, el empleo de reactivos o catalizadores costosos, las bajas velocidades de reacción o selectividades y similares.

10.

Como ya se conoce en la técnica, la dimerización de acrilonitrilo procederá a una velocidad rápida bajo condiciones convenientes pero con la formación del dímero ramificado, 2-metilenglutaronitrilo, como producto predominante.

15.

Se ha encontrado ahora que este 2-metilenglutaronitrilo puede convertirse fácilmente a los 1,4-dicianobutenos lineales deseados. El dicianobuteno predominante producido es una mezcla de 1,4-diciano-1-buteno cis y trans, aunque se producen también 1,4-diciano-2-buteno cis y trans.

20.

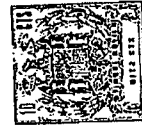
De acuerdo con la invención, el 2-metilenoglutaronitrilo se somete a una reacción de isomerización y se recuperan los 1,4-dicianobutenos.

25.

Según la presente invención, y más particularmente en el procedimiento denominado como de "una etapa", el 2-metilenoglutaronitrilo se convierte directamente a los 1,4-dicianobutenos por reacción, de acuerdo con la siguiente ecuación química, en presencia de un catalizador básico y cianuro de hidrógeno o un precursor de cianuro de hidrógeno capaz de proporcionar cianuro de hidrógeno bajo las condicio-

30.

417174 - 4 -



nes de reacción. Este proceso de una etapa, aunque se realiza más convenientemente en fase líquida, puede efectuarse también empleando procedimientos en fase vapor.



5. Aunque el producto se muestra como 1,4-diciano-1-buteno (una mezcla cis y trans), se forman también 1,4-diciano-2-buteno cis y trans. Aunque a simple vista la ecuación química (denominada de aquí en adelante por conveniencia "isomerización") proporcionada para el proceso de una etapa es sugerente de una realización concurrente de las reacciones "b" y "c" del proceso en dos etapas in situ, descrito en la solicitud de patente principal No. 408.606, no ha sido establecido que ésto se presente de hecho y que puedan estar implicados los mismos o diferentes mecanismos de reacción. Por
10. consiguiente, no se realiza aquí ninguna representación en lo que respecta a si los mecanismos de reacción del proceso de una etapa son iguales o diferentes a los del proceso de dos etapas y no deberá sacarse ninguna conclusión de similitud o disimilitud.
15. En la realización del proceso, el acrilonitrilo puede dimerizarse de acuerdo con técnicas conocidas para producir una mezcla de dímeros lineales y ramificados. Los dímeros lineales (es decir, los 1,4-dicianobutenos) que se producen directamente, pueden emplearse convenientemente en la
20. preparación de adiponitrilo y, si se desea, dichos materiales pueden separarse directamente del efluente de dimerización para la hidrogenación directa a adiponitrilo. Las condiciones de reacción adecuadas para emplearse en la dimerización del
- 25.



5. acrilonitrilo, incluyen las ilustradas, por ejemplo, en la Patente francesa No. 1.385.883 o en la Patente USA No. 3.225.083. Ilustrativamente, pueden emplearse también convenientemente catalizadores tales como fosfinas terciarias y la reacción se efectúa deseablemente en fase líquida. No obstante, puede emplearse en general cualquiera de los procedimientos de dimerización conocidos.

10. El 2-metilenoglutaronitrilo se convierte entonces en una mezcla de los isómeros lineales (es decir, los 1,4-dicianobutenos) mediante el proceso de una etapa de esta invención.

15. El presente proceso de una etapa, que comprende la reacción de isomerización anteriormente descrita, se efectúa más convenientemente en fase líquida si bien pueden emplearse procedimientos en fase vapor. La isomerización puede efectuarse en una amplia gama de temperaturas, siendo aplicables las temperaturas de 100 a 700°C aproximadamente, siendo las temperaturas preferidas las comprendidas entre 100 y 400°C aproximadamente y siendo las temperaturas más ventajosas las comprendidas entre 150 y 350°C aproximadamente. Puesto que la isomerización puede efectuarse en fase líquida, pueden emplearse presiones suficientes, o ligeramente superiores a las necesarias, para mantener una fase de reacción líquida. De este modo, las presiones típicas pueden oscilar entre 0,01 y 1000 atmósferas aproximadamente, siendo también 20. adecuadas las presiones superiores o inferiores a esta gama.

25.

30. Las consideraciones importantes en la práctica de la reacción de isomerización, incluyen la provisión tanto de un catalizador básico como de cianuro de hidrógeno, o un precursor de cianuro de hidrógeno capaz de proporcionar este

417174 - 6 -



compuesto bajo las condiciones de la reacción de isomerización.

- El catalizador empleado puede ser soluble o insoluble en el sistema de la reacción de isomerización. Los catalizadores insolubles pueden suspenderse en el sistema de reacción en forma finamente dispersa o pueden soportarse sobre soportes adecuados (coque, carbón vegetal, alúmina, sílice-alúmina, alúmino-silicatos, gel de sílice, etc.). Generalmente, la cantidad de catalizador empleada es suficiente para proporcionar de 0,01 a 1000 milimoles aproximadamente de catalizador por litro de solución de reacción, aunque pueden emplearse también cantidades al margen de esta gama. Con preferencia, la cantidad de catalizador empleada es suficiente para proporcionar de 0,05 a 500 milimoles aproximadamente de catalizador por litro de solución de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

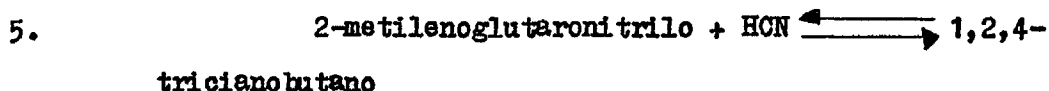
- Como anteriormente se ha indicado, la reacción de isomerización requiere la presencia de cianuro de hidrógeno o de un precursor de cianuro de hidrógeno dentro del sistema de reacción durante la isomerización. Un precursor de cianuro de hidrógeno es un material capaz de proporcionar cianuro de hidrógeno bajo las condiciones de la reacción. De hecho, el precursor preferido es 1,2,4-tricianobutano puesto que este material es evidentemente eficaz y puede ser muy bien un intermediario en la reacción de isomerización, si bien esto no ha sido todavía establecido. Pueden emplearse también otros precursores además o en lugar del cianuro de hidrógeno mismo o del precursor de cianuro de hidrógeno preferido de 1,2,4-tricianobutano, incluyendo, por ejemplo, materiales tales como succinonitrilo, sales de cianuros acidificadas, compuestos de adición de fosfina terciaria-HCN y compuestos
- 20.
- 25.
- 30.

417174

- 7 -



de adición de amina terciaria-HCN. Evidentemente, pueden emplearse mezclas de precursores o de cianuro de hidrógeno y precursores. Debe observarse también que, debido a las reacciones de equilibrio ejemplificadas por:



- la forma del precursor en la masa de reacción puede diferir de la forma añadida. La cantidad de cianuro de hidrógeno o de precursor puede variar ampliamente en la práctica de la invención. Cuando el cianuro de hidrógeno mismo es la especie de cianuro predominante presente en la masa de reacción, puede estar presente en cantidades comprendidas entre 0,01 y 5 moles aproximadamente por mol de 2-metilenglutaronitrilo en la zona de reacción. Cuando predomina un precursor como el 1,2,4-tricianobutano, éste puede comprender de 0,1 a 99,9 % en peso, aproximadamente, de la mezcla de reacción.
- 10.
- 15.

- Anteriormente se ha indicado que los catalizadores básicos se emplean preferiblemente en la reacción de isomerización habiéndose indicado también anteriormente las cantidades de dichos catalizadores que adecuadamente se utilizan. Ejemplos de dichos catalizadores básicos son los compuestos que tienen como mitad catiónica un metal alcalino; un metal alcalinotérreo, un metal de los grupos IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica; un metal de la serie de los lantánidos; indio; talio; plomo así como los cationes amonio o fosfonio. Estos cationes pueden estar asociados con una amplia variedad de aniones incluyendo: cianuro, cianato, acetato, propionato, butirato, octoato, benzoato, salicilato, acetilacetato, así como otros aniones derivados de ácidos relativamente débiles. Pueden emplearse también fenolatos,
- 20.
- 25.
- 30.



- alcóxidos, carbonatos, sulfonatos, amidas, fosfatos, polifosfatos, óxidos, hidróxidos y similares. Sustancias catalíticas adicionales que tienen características básicas que son activas como catalizadores en esta invención incluyen aminas heterocíclicas (por ejemplo, pirrol y piridina entre otras) así como aril, alquil y cicloalquilaminas; fosfinas; arsinas y estibinas y adicionalmente, desde luego, hidróxidos de amonio y fosfonio cuaternario. Son también adecuadas las resinas básicas intercambiadoras de iones. Daba observarse que
5. durante la reacción que se presenta en esta invención, en el proceso de una etapa, el catalizador puede experimentar por sí mismo un cambio químico. Por ejemplo, se cree, si bien no se ha confirmado, que los catalizadores que se suministran a los sistemas de reacción en forma de compuestos que tienen
10. aniones distintos al cianuro, se convierten al menos en parte en los correspondientes cianuros. Evidentemente, por lo tanto, la mitad aniónica de la sustancia catalítica no es de ningún factor crítico particular aunque se ha observado que los aniones de ácidos fuertes (tales como nitrato, sulfato y
15. los haluros) tienden a disminuir en cierto grado las velocidades de reacción. Igualmente, es evidente que las sustancias organometálicas tales como, por ejemplo, ciclopentadienil-sodio y butil-litio, representan también especies catalíticas activas puesto que ya se conoce que los compuestos de este
20. tipo pueden reaccionar con cianuro de hidrógeno y por lo cual se convierten fácilmente a los correspondientes cianuros metálicos. En adición, debe observarse que los compuestos de amonio y fosfonio cuaternario pueden ser generados mediante un proceso in situ de cuaternización durante la reacción
25. cuando se cargan aminas heterocíclicas, aminas terciarias o
- 30.



fosfinas terciarias, como catalizadores, al sistema utilizado. Los compuestos que se cree experimentan dicha reacción típica de cuaternización, son triocetilamina, trifenilfosfina, tributilfosfina, triciclohexilfosfina y 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano.

5.

Catalizadores típicos son: hidróxido de Cs, cianuro de K, cianuro de Na, óxido de Li, amida de Li, hidróxido de Li, carbonato de Ca, hidróxido de Sr, metóxido de Na, óxido de Ba, óxido de Zr, hidróxido de Mn, cianuro de Ni, óxido de Zn, cianuro de Cd, hidróxido de Tl, acetato de Pb, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de Ce, acetato de Er, $K_3Fe(CN)_6$ y tartrato de LiTl, acetato de Li, butirato de Li, estearato de Li, carbonato de Li, benzoato de Li, cianuro de Li, acetilsalicilato de Li, tiocianato de Li, óxido de Mg, cianuro de Mg, cianuro de Ca, hidróxido de Ca, benzoato de Sr, cianuro de Sr, naftenato de Ba, naftenato de Ca, acetato de Ce, formato de Er e isobutirato de Li.

10.

15.

20.

Los catalizadores preferidos son fosfinas y aminas y compuestos de los siguientes cationes: K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Pb, Mn y un metal de tierras raras así como, los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, especialmente níquel y cobalto.

25.

Los catalizadores particularmente preferidos son fosfinas terciarias y aminas terciarias y compuestos de los siguientes cationes: K, Na, Li, Ca, Sr, Ba y un metal de tierras raras, así como cationes del Grupo VIII de la Tabla Periódica, en especial níquel y cobalto.

30.

Los catalizadores más preferidos para la reacción de isomerización son los metales alcalinos y alcalinotérreos y en especial los compuestos de litio (hidróxido, óxido,



- cianuro, carbonato, etc.) así como las fosfinas terciarias alifáticas y cicloalifáticas, aminas heterocíclicas y aminas terciarias alifáticas. Los catalizadores de fosfinas y aminas preferidos son: trifenilfosfina; tributilfosfina; trioctilfosfina, tri-isopropilfosfina; tri-ciclohexilfosfina;
5. trimetilamina; tributilamina; triciclohexilamina; 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano e hidróxido de benciltrimetilamonio.
- Los trialquil y cicloalquil-fosfinas son sorprendentemente unos catalizadores más eficaces que las correspondientes aminas. Esto no debería ser así puesto que las fosfinas son unas bases mucho más débiles que las aminas y de este modo deberían ser menos activas. Las fosfinas son tan activas como la base fuerte LiOH, en una base molar, y son únicas puesto que su actividad no es debida totalmente a su
10. concentración como bases. Las tricicloalquilfosfinas, tales como triciclohexilfosfina, triciclooctilfosfina y triciclo-pentilfosfina, junto con K, Na, Li, Sr. Ba y las sales lantánidas son unos catalizadores especialmente sobresalientes para la isomerización.
15. Como se ha indicado anteriormente se pueden emplear disolventes en la reacción de isomerización del proceso en una etapa. Disolventes adecuados incluyen: hidrocarburos (parafinas, cicloparafinas y aromáticos), éteres, alcoholes, ésteres, sulfóxidos dialquílicos, dialquilemidos y nitrilos.
20. Sin embargo, se prefiere en general el empleo de disolventes polares en vez de no polares puesto que se ha observado que la presencia de disolventes polares tiende a proporcionar velocidades de reacción incrementadas en comparación con los sistemas que utilizan disolventes no polares. Los disolventes
25. preferidos para la reacción de isomerización incluyen gene-
- 30.



- ralmente cualquier material polar que no reaccione con el metileno-glutaronitrilo, cianuro de hidrógeno o dicianobutenos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de dichos disolventes preferidos para la reacción de isomerización son
5. los nitrilos incluyendo propionitrilo, acetonitrilo, adiponitrilo, 2-metileno-glutaronitrilo mismo y más preferiblemente 1,2,4-tricianobutano.

- Con frecuencia, pueden emplearse ventajosamente pequeñas cantidades de inhibidores convencionales de la polimerización (por ejemplo, t-butilcatecol, azufre, hidroquinona y similares) en la etapa del proceso para reducir al mínimo el grado de una posible polimerización que a veces podría ocurrir.
- 10.

- A través del procedimiento anteriormente descrito, puede observarse que el acrilonitrilo se convierte eficazmente a un precursor 1,4-dicianobuteno lineal tanto de adiponitrilo como de hexametilendiamina por medios eficaces y directos. El empleo de reactivos costosos y elevadas necesidades de energía que se utilizan en la técnica anterior, se evita prácticamente. El proceso es simple y altamente eficaz.
- 15.
- 20.

Con el fin de ilustrar más claramente la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos que ilustran varias versiones de la misma:

EJEMPLO 1

25. Empleando el mismo equipo descrito en el ejemplo 1 de la solicitud de patente principal nº 408.606, se hace reaccionar una mezcla que contiene 0,5 moles de 2-metileno-glutaronitrilo y 0,25 moles de cianuro de hidrógeno, pasándola a través del tubo de reacción que contiene 5 ml de un catalizador compuesto de 90 % de carbón activo (soporte) y 10 %
- 30.



de cianuro de cesio a una temperatura de 255°C. A una velocidad de alimentación de 0,75 moles/hora aproximadamente, se recoge un producto de reacción en el depósito de producto que, analizado por cromatografía de gas-líquido contiene, en peso,

5. 4 % de 1,4-diciano-1-buteno (trans/cis), 0,1 % de 1,4-diciano-2-buteno (trans/cis) además de 1,2,4-tricianobutano y 2-metilenoglutaronitrilo sin convertir.

EJEMPLO 2

Una mezcla compuesta de 4,5 milimoles de 2-metilenoglutaronitrilo, 37 milimoles de 1,2,4-tricianobutano y 1 miligramo de LiOH en 40 ml de adiponitrilo, se calienta en un sistema cerrado a 248°C, durante 15 minutos, bajo una atmósfera de argon. La mezcla de reacción se enfría entonces a temperatura ambiente, se extracta con 45 ml de agua para separar el catalizador básico y se analiza por cromatografía gas/líquido. El análisis indica que la mezcla contiene 0,7 milimoles de 2-metilenoglutaronitrilo y 3,1 milimoles de 1,4-dicianobuteno (compuesto de aproximadamente 95 % de los isómeros trans y cis de 1,4-diciano-1-buteno). El 1,2,4-tricianobutano permaneció inalterado, según análisis, en una cantidad de 37 milimoles.

10.

15.

20.

EJEMPLO 3

Una mezcla compuesta de 40 milimoles de 2-metilenoglutaronitrilo, 36 milimoles de cianuro de hidrógeno y 2 miligramos de LiCN en 40 ml de adiponitrilo, se calienta hasta 253°C en un sistema cerrado, bajo una atmósfera de nitrógeno, y se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos. La mezcla de reacción se enfría entonces a temperatura ambiente y se extracta con 40 ml de agua. Por análisis cromatográfico gas-líquido, la mezcla contiene 2,8 milimoles de 1,4-diciano-

25.

30.



1-buteno (trans/cis) y 35 milimoles de 1,2,4-tricianobutano.

EJEMPLO 4

- Una mezcla compuesta de 4,5 milimoles de 2-metileno-glutaronitrilo, 37 milimoles de 1,2,4-tricianobutano, 20 ml de adiponitrilo, 10 miligramos de hidroquinona, 0,1 gramos de trifenilmetanol y 20 miligramos de triciclohexilfosfina, se calienta en un sistema cerrado a 250°C, durante 30 minutos, bajo una atmósfera de argón. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se extracta con 45 ml de agua conteniendo 0,1 gramos de ácido acético y, por análisis mediante cromatografía gas-líquido, contiene 2 milimoles de 1,4-diciano-1-buteno (trans/cis) además de 1 milimol de material de partida de 2-metilenglutaronitrilo sin convertir.

EJEMPLO 5

- Una mezcla compuesta de 4,5 milimoles de 2-metileno-glutaronitrilo, 37 milimoles de 1,2,4-tricianobutano, 20 ml de adiponitrilo y 1 miligramo de NaCN, se calienta en un sistema cerrado a 250°C, durante 60 minutos, bajo una atmósfera de argón. Durante este tiempo, se extraen tres muestras de 2 ml de la mezcla de reacción, se extractan con 2 ml de agua y se analizan por cromatografía gas-líquido. Los siguientes resultados ilustran la relación tiempo de reacción/conversión del sistema:

Tiempo de Reacción <u>min.</u>	Análisis del Producto, milimoles	
	<u>2 MGN</u>	<u>1,4 DGB[®](Trans/cis)</u>
0	4,5	0
15	4,2	0,3
30	3,3	0,6
60	1,9	1,2

- [®] 1,4-diciano-1-buteno.

417174



EJEMPLO 6

5. Se repite el ejemplo 5 en presencia de 0,5 ml de Sulfolane-W (Shell Chemical Co.). La reacción de isomerización se completa después de 15 minutos de tiempo de reacción, obteniéndose una mezcla de reacción que contiene 10 moles % de 2-metilenoglutaronitrilo y 90 moles % de 1,4-dicianobutenos.

EJEMPLO 7

10. Una mezcla compuesta de 4,5 milimoles de 2-metilenoglutaronitrilo, 37 milimoles de 1,2,4-tricianobutano, 20 ml de adiponitrilo y 10 mg de 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano (triethylendiamina) se calienta durante 2 horas a 250°C en un reactor de cristal cerrado, bajo una atmósfera de argon. La mezcla se enfría entonces a temperatura ambiente, se extrae con 45 ml de agua conteniendo 0,1 gramos de ácido acético y se analiza por cromatografía gas-líquido. El rendimiento en 1,4-diciano-1-buteno (trans/cis) es del 14 % y la conversión de 2-metilenoglutaronitrilo es del 34 %.

EJEMPLO 8

20. En forma continua, se isomeriza 2-metilenoglutaronitrilo a 1,4-dicianobutenos, en un reactor equipado con medios agitadores y de calefacción. Al reactor se alimentan 0,3 moles/hora de 2-metilenoglutaronitrilo, 10 moles/hora de 1,2,4-tricianobutano y 0,0015 moles/hora de catalizador de LiCN. La mezcla de reacción se mantiene a 255°C y el tiempo de residencia en el reactor es de 0,3 horas. Se extrae continuamente una corriente líquida de producto que se pasa a una columna de destilación en donde se separa, por cabeza, a 140°C, una mezcla de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobuteno, a una presión absoluta de 22 mm de Hg, de un produc-
- 25.
- 30.



- 15 -
417174

- to de cola que comprende 1,2,4-tricianobutano con algunos subproductos pesados y catalizador. La corriente de cola que contiene 9,9 moles por hora del tricianobutano se separa de los productos pesados y del catalizador y se recicla como parte de la alimentación al reactor. La fracción de cabeza se condensa y se destila adicionalmente para separar 0,08 moles por hora de 2-metilenoglutaronitrilo (conteniendo 2 % de 1,4-diciano-1-buteno trans) como producto de cabeza a 160°C y 50 mm de Hg de presión absoluta, y este material se condensa y recicla como parte de la alimentación al reactor. La corriente de cola comprende una mezcla de las formas cis y trans de 1,4-diciano-1-buteno y se recupera 1,4-diciano-2-buteno a una velocidad de 0,19 moles por hora como producto.

N O T A
=====

15. Describa 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 de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a cinco solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con los nos. y fechas: 198.987 de 15 de noviembre de 1.971; 285.271 de 31 de agosto de 1.972; 285.272 de 31 de agosto de 1.972; 286.784 de 6 de septiembre de 1.972 y 298.115 de 16 de octubre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,4-DICIANOBUTENO; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.
- 30.



5. 1.- Procedimiento para preparar 1,4-dicianobuteno, caracterizado porque comprende isomerizar 2-metilenoglutaronitrilo a una temperatura de 100-700°C, en presencia de un catalizador básico y de cianuro de hidrógeno, o un precursor de cianuro de hidrógeno; y recuperar los 1,4-dicianobutenos de la mezcla de isomerización.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la isomerización se efectúa en fase líquida.
10. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como precursor de cianuro de hidrógeno se utiliza 1,2,4-tricianobutano.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador básico es una amina o una fosfina o un compuesto de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, un metal de los Grupos IIB, IIIB, IV, VB, VIB, VIIB u VIII de la Tabla Periódica; un metal de la serie lantánida; indio; talio o plomo.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador básico es una amina heterocíclica, una arilamina, una alquilamina, una cicloalquilamina, una arsina, una estibina o un hidróxido de amonio o fosfonio cuaternario.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la isomerización se efectúa en fase líquida y en presencia de un catalizador de un compuesto de litio.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador básico es una trialquilfosfina o cicloalquilfosfina.
30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el 2-metilenoglutaronitrilo se prepara por dimerización de acrilonitrilo.



417174 - 17 -



9.- Procedimiento para preparar 1,4-dicianobuteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1973

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ARCEO Y ASOCIADOS
Re. R. Elmadol L. Geste Incendios

