

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	C07F

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS METALOR-  
GANICOS A BASE DE COBRE"

=====

Solicitante: SNAMPROGETTI S.p.A.,  
sociedad anónima italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

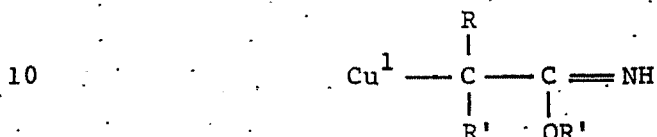
-----

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 31501 A/73,  
depositada en Italia  
en 21 de Noviembre de 1973.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos metalorgánicos a base de cobre.

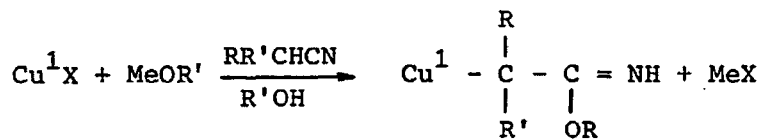
Los compuestos de cobre obtenidos según el procedimiento de la presente invención encuentran aplicación en la realización de reacciones de hidrólisis de nitrilos a amidas y de conversión de olefinas a nitrilos y dinitrilos y pueden describirse mediante la siguiente fórmula general:



en la que el cobre se halla en el estado de oxidación +1, R es hidrógeno, un radical alquilo o arilo, y R' es un radical alquilo o arilo.

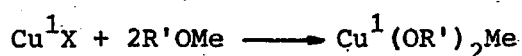
El procedimiento según la presente invención consiste esencialmente en hacer reaccionar sales de cobre monovalente con alcóxidos de metales alcalinos en presencia de una mezcla del alcohol y del nitrilo que interesan en cada caso y que presentan, respectivamente, las fórmulas generales R'OH y RR'CHCN, en las que R' y R tienen los significados arriba indicados, efectuándose la reacción en una atmósfera de gas inerte y en presencia de un disolvente inerte seleccionado de entre hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos y tetrahydrofurano.

La reacción puede describirse mediante la siguiente ecuación:



en la que Me indica el metal alcalino, preferentemente litio, sodio y potasio, y X es un anión monovalente seleccionado de entre haluros,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , etc.

Alternativamente, el procedimiento según la invención  
5 puede efectuarse en dos etapas, en la primera de las cuales el compuesto de cobre monovalente reacciona con el alcóxido del metal alcalino en un disolvente inerte, según la ecuación



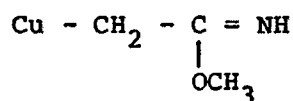
10 proporcionando un producto intermedio, que puede ser aislado como tal o hecho reaccionar ulteriormente con nitrilo hasta la obtención de los compuestos a que se refiere la invención.

Ello constituye una característica interesante de la  
15 presente invención, ya que el producto intermedio obtenido es, de por sí, un compuesto estable, el cual, una vez aislado, puede ser conservado para aplicaciones subsiguientes.

La reacción puede llevarse a cabo en una amplia gama de temperaturas siempre y cuando quede preservada la fase  
20 líquida de la reacción. Particularmente, la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

Otros datos operativos adicionales resultarán más evidentes de los siguientes ejemplos, los cuales están destinados a ilustrar más claramente la invención sin limitarla  
25 en modo alguno.

#### EJEMPLO 1



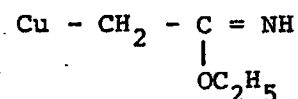
2,98 g de CuBr se disolvieron en 150 cc de CH<sub>3</sub>CN anhidro, previamente desgasificado con Ar. Independientemente se preparó una solución de LiOCH<sub>3</sub> en alcohol metílico, anhidra y desgasificada con Ar, disolviendo 0,165 g de  
5 litio metálico en 100 cc de CH<sub>3</sub>OH.

Esta solución se añadió, gota a gota y en una atmósfera de Ar, a la solución cuprosa, bajo agitación y a temperatura ambiente. La precipitación del producto fue inmediata. La adición de LiOCH<sub>3</sub> se efectuó durante 30'  
10 y luego se mantuvo la mezcla bajo agitación durante unas dos horas. El producto blanco se filtró y se secó bajo vacío. El rendimiento fue de 1,42 g (50 % con respecto al CuBr). Añadiéndose una doble cantidad de LiOCH<sub>3</sub> a la solución cuprosa y manteniéndose iguales las condiciones  
15 restantes, se obtuvieron 2,20 g de producto (79,5 % con respecto al CuBr).

La determinación analítica del C, H, N, Cu efectuada en el producto, los resultados de la pirólisis térmica realizada directamente en el espectrómetro de masa (desarrollo de alcohol metílico y CH<sub>3</sub>CN), el espectro I.R.

( $\nu_{\text{NH}}$  muy débil a 3.300 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=N}}$  muy intensa y ancha a 1650 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C-O}}$  ancha e intensa a 1185 cm<sup>-1</sup>, y nítida y de intensidad media a 1070 cm<sup>-1</sup>, ausencia de bandas atribuibles a  $\nu_{\text{Cu-O}}$  que suelen encontrarse generalmente a  
25 520 cm<sup>-1</sup>) correspondieron todos ellos a una fórmula mínima CuOCH<sub>3</sub> . CH<sub>3</sub>CN y a una estructura Cu - CH<sub>2</sub> - C = NH.  
|  
OCH<sub>3</sub>

### EJEMPLO 2



El procedimiento fue esencialmente idéntico al descrito en el ejemplo precedente en relación con el compuesto homólogo metílico. 3,01 g de CuBr se disolvieron en 150 cc de CH<sub>3</sub>CN. A esta solución se añadió una solución de LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> obtenida de 0,360 g de Li en 100 cc de alcohol etílico. La adición de LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> se efectuó durante 30' y luego se mantuvo la mezcla bajo agitación durante unas dos horas.

El producto se filtró y se secó bajo vacío. Se obtuvieron 2,30 g de producto (73,5 % con respecto al CuBr).

La determinación analítica del C, H, N, Cu efectuada en el producto, el espectro I.R. ( $\nu_{\text{N-H}}$  muy débil a 3300 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=N}}$  muy intensa a 1650 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{O-C}}$  a 1195 y 1060 cm<sup>-1</sup>, ausencia de bandas atribuibles a  $\nu_{\text{Cu-O}}$ ) correspondieron a una fórmula mínima CuOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · CH<sub>3</sub>CN y a una estructura Cu - CH<sub>2</sub> - C (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = NH.

### EJEMPLO 3



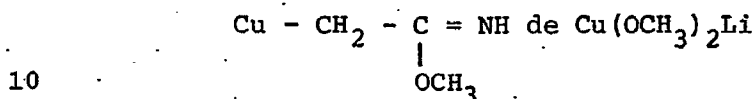
3,05 g de CuBr se mezclaron en suspensión en 75 cc de THF (tetrahidrofurano) anhidro (H<sub>2</sub>O < 10 ppm) y se desgasificaron cuidadosamente con Ar.

A esta solución se añadieron 30 cc de una solución de alcohol metílico conteniendo LiOCH<sub>3</sub> obtenida mediante disolución de 0,342 g de Li metálico en alcohol metílico. La adición de LiOCH<sub>3</sub> se efectuó durante 30' y luego se mantuvo la mezcla bajo agitación durante unas 2 horas. El

producto se filtró y se secó bajo vacío. Se obtuvieron 1,60 g (58 % con respecto al Cu).

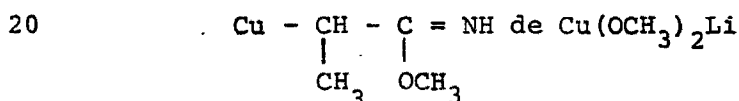
La determinación analítica del C, H, Li, Cu efectuada en el producto, el espectro I.R. ( $\nu_{\text{CH}}$  a  $2800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{O-C}}$  a  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{Cu-O}}$  a  $530 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondieron a una fórmula mínima  $\text{CuOCH}_3 \cdot \text{LiOCH}_3$ , probablemente con la estructura  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Li}$ .

#### EJEMPLO 4



0,79 g de  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Li}$  se mezclaron en suspensión en un disolvente constituido por 40 cc de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y 60 cc de  $\text{CH}_3\text{CN}$  en condiciones cuidadosamente anhidras y en un ambiente perfectamente inerte (Ar). La mezcla se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente. Después de tres horas se filtró el producto y se lo secó bajo vacío. La transformación al  $\text{CuCH}_2 - \underset{\text{OCH}_3}{\text{C}} = \text{NH}$  fue selectiva y cuantitativa.

#### EJEMPLO 5



0,500 g de  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Li}$  se mezclaron en suspensión en 15 cc de  $\text{CH}_3\text{CH}$  anhidro y cuidadosamente desgasificado a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$ . Se mantuvo la mezcla bajo agitación durante aproximadamente media hora. Luego se añadieron 30 cc de propionitrilo anhidro y la mezcla se calentó a temperatura ambiente. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación durante unas tres horas. El producto se filtró con un rendi-

miento de 0,110 g (19,5 %). Paulatinamente fueron precipitándose otros 90 mg adicionales de las aguas madres. Por consiguiente, el rendimiento global fue de aproximadamente 36 %.

- 5 La determinación analítica del C, H, N, Cu efectuada en el producto, el espectro I.R. ( $\nu_{\text{N-H}}$  muy débil a  $3280 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$  muy intensa a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  a  $1180 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1085 \text{ cm}^{-1}$ , ausencia de bandas atribuibles a  $\nu_{\text{Cu-O}}$ ) correspondieron a una fórmula mínima  $\text{CuOCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  y a una
- 10 estructura  $\text{Cu} - \text{CH} - \text{C} = \text{NH}$ .
- $$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$$

#### EJEMPLO 6

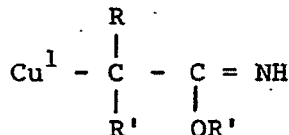
- $$\text{Cu} - \text{CH} - \text{C} = \text{NH} \text{ de } \text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Li}$$
- $$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$$
- 15 0,534 g de  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2\text{Li}$  se mezclaron en suspensión en 50 cc de alcohol metílico anhidro y cuidadosamente desgasificado mediante Ar, a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$ . Luego se añadieron 0,6 cc de fenilacetónitrilo. La mezcla se calentó a temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación
- 20 durante unas dos horas. El producto se filtró y se obtuvieron 90 mg (10,6 %). Paulatinamente fueron precipitándose otros 85 mg adicionales de producto de las aguas madres. Rendimiento total = 21 %.

- La determinación analítica del C, N, H, Cu efectuada
- 25 en el producto, el espectro I.R. ( $\nu_{\text{C=N}}$  a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  a  $1215$  y  $1125 \text{ cm}^{-1}$ , ausencia de bandas atribuibles a  $\nu_{\text{Cu-O}}$ ) correspondieron a una fórmula mínima  $\text{Cu} - \text{OCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{C} = \text{N}$  y a una estructura  $\text{Cu} - \text{CH} - \text{C} = \text{NH}$ .
- $$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$$

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio  
5 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente No 31501 A/73 depositada en Italia en 21 de Noviembre de 1973, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales  
10 en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de compuestos metalorgánicos a base de cobre, caracterizado porque para  
15 la obtención de compuestos de fórmula



en la que el cobre se halla en el estado de oxidación +1,  
20 R es hidrógeno, un radical alquilo o arilo, y R' es un radical alquilo o arilo, se hacen reaccionar sales de cobre monovalente de fórmula  $\text{Cu}^1\text{X}$ , en la que X es un anión monovalente seleccionado de entre haluros,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$ , con alcóxidos de metales alcalinos en presencia de una mezcla  
25 de alcohol y nitrilo de fórmula R'OH y RR'CHCN, respectivamente, en las que R' y R tienen los significados arriba indicados.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- reacción entre el compuesto de cobre monovalente y el alcóxido de metal alcalino en un disolvente inerte;

5

- reacción entre el compuesto intermedio así obtenido y el nitrilo deseado.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en un ambiente de gas inerte.

10

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un disolvente inerte seleccionado de entre hidrocarburos alquilos, aromáticos, cicloalifáticos y tetrahidrofurano.

15

6<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS METALORGANICOS A BASE DE COBRE, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una sola cara.

20

BARCELONA, 21 de Noviembre de 1974.

SNAMPROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET  
P.P. Fco. E. Ferragüela Colón

