



ES (11) 452037 (10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION
1 OCT. 1976

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
40136/75	1 de octubre de 1.975	Inglaterra
17493/76	29 de abril de 1.976	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar dicianobuteno.

(71) SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)
ROBERT JOHN BENZIE, DHABIR YUSUF WADDAN.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nitrilos orgánicos y, más particularmente, para preparar dicianobuteno a partir de butadieno.

5 Ya se ha propuesto fabricar dicianobuteno a partir de butadieno mediante un proceso en dos etapas en el cual el butadieno se clora para proporcionar diclorobuteno y éste último se hace reaccionar con cianuro de hidrógeno o cianuro de metal alcalino para dar dicianobuteno. Además del hecho de que están implicadas dos etapas, el método comprende la introducción
10 de cloro y su ulterior eliminación. Igualmente, se ha propuesto hacer reaccionar butadieno con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador, por ejemplo un catalizador de níquel cerovalente, como se describe, por ejemplo, en la patente británica No. 1.104140, pero los métodos comercialmente conocidos
15 solo introducen un grupo ciano para dar una mezcla de pentenonitrilos y metilbutenonitrilos. Los pentenonitrilos pueden hacerse reaccionar a continuación con más cianuro de hidrógeno, en una etapa separada, para dar adiponitrilo, pero éste último compuesto no puede obtenerse mediante éste método a partir
20 de butadieno en una sola etapa y con un rendimiento significativo.

Se ha encontrado ahora un método por el cual se pueden introducir dos grupos ciano en la molécula de butadieno en una sola etapa, para proporcionar dicianobuteno.

25 La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de dicianobuteno, que comprende hacer reaccionar butadieno con cianuro de hidrógeno y oxígeno o un gas que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador que comprende iones cobre e iones haluro, y de un disolvente para el catalizador.
30

Los iones cobre del catalizador usado en el proceso de esta invención, se pueden añadir en forma cuprosa o cúprica. Bajo la influencia del oxígeno usado en el proceso, los iones cuproso tienden a oxidarse a iones cúprico, mientras que la reacción de hidrocianación tiende a causar la reacción de los iones cúprico a iones cuproso.

El cobre se puede añadir a la mezcla de reacción como un haluro, por ejemplo como cloruro, bromuro o yoduro cuproso o cúprico (o cualquier mezcla de los mismos) ya que se asegurará la presencia de haluro además de cobre, pero esto no es esencial. Se pueden usar otras sales de cobre, especialmente las sales de ácidos orgánicos, más particularmente las sales de ácidos carboxílicos alifáticos y en especial las sales de ácidos alcanocarboxílicos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. Como ejemplos de dichas sales de cobre, pueden mencionarse formato, acetato, propionato, butirato, lactato, glicolato, acetylacetato, naftenato, estearato y benzoato de cobre. En adición, se pueden usar otras fuentes de ión haluro, por ejemplo cloruro, bromuro y yoduro de metal alcalino y de amonio, así como cloruro, bromuro y yoduro de hidrógeno y cloro, bromo y yodo por sí mismo. Por otra parte, se pueden utilizar compuestos orgánicos de cloro, bromo y yodo como fuente de haluro, por ejemplo tetrabromoetano, ácido cloroacético, ácido bromoacético, bromuro de acetilo, diclorobuteno y dibromobuteno, así como los hidroclo-
cloruros, hidrobromuros e hidroyoduros de bases orgánicas y bromuros y yoduros de amonio cuaternario. Igualmente, es conveniente que esté presente una sal de metal alcalino, por ejemplo una sal de sodio, potasio o especialmente de litio, o una sal de metal alcalinotérreo, por ejemplo una sal de berilio, magnesio, calcio o bario. Dicha sal es con preferencia un cloruro, bromu-

ro o yoduro, pero puede ser, por ejemplo, una sal de ácido orgánico, especialmente una sal con uno de los ácidos orgánicos especificados anteriormente como formadores de sales de cobre adecuadas. Como ejemplos de tales sales se pueden mencionar
5 cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio, acetato de litio, propionato de litio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, acetato de sodio, bromuro de potasio, yoduro de potasio, acetato de potasio y bromuro de magnesio.

Preferiblemente, el ión haluro del catalizador
10 consiste en una mezcla de ión cloruro y/o bromuro con ión yoduro, puesto que se proporciona así un catalizador más activo. Son particularmente adecuadas las mezclas de ión bromuro con ión yoduro. La absorción de oxígeno se puede facilitar por la presencia de vehículos de oxígeno, por ejemplo compuestos de
15 manganeso, tal como gluconato de manganeso.

Como disolventes para el catalizador se pueden
usar una amplia variedad de compuestos. Las necesidades básicas son que los componentes catalíticos deben disolverse en un grado mayor o menor en el disolvente y que el disolvente no debe
20 interferir con la reacción y no debe ser extensivamente cambiado por la reacción. De este modo, como disolventes resultan adecuados los compuestos olefinicamente insaturados que reaccionan con cianuro de hidrógeno bajo las condiciones de reacción, por ejemplo mercaptanes, los cuales se oxidarían por el gas que
25 contiene oxígeno bajo las condiciones de reacción. El disolvente debe ser preferiblemente líquido a la temperatura y presión de reacción. Sin embargo, se pueden utilizar compuestos que son normalmente sólidos bajo las condiciones de reacción, disueltos en otros disolventes.

30 El agua es un disolvente adecuado al igual que la

mayoría de los compuestos orgánicos. Clases particularmente adecuadas de compuestos orgánicos incluyen nitrilos, alcoholes, fenoles, éteres, ácidos, cetonas y amidas. Nitrilos adecuados incluyen nitrilos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Más especialmente incluyen los alquilnitrilos y alquilendinitrilos, en particular aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en el residuo alquilo o alquileo, por ejemplo acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, hexanonitrilo, glutarodinitrilo, adiponitrilo, dicianobuteno y succindinitrilo, alquenilnitrilos, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butenonitrilos, metilbutenonitrilos y pentenonitrilos, polinitrilos superiores, por ejemplo tetracianoetileno, cicloalquilnitrilos, por ejemplo cianuro de ciclohexilo, aralquilnitrilos, por ejemplo cianuro de bencilo y α, α' -xililendinitrilo y arilnitrilos, por ejemplo benzonitrilos, toluennitrilos, ftalodinitrilo y tereftalodinitrilo. Nitrilos particularmente adecuados incluyen acetonitrilo, propionitrilo y adiponitrilo.

Alcoholes adecuados incluyen los alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. Más especialmente, incluyen alcanoles, en particular aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanoles, pentanoles y hexanoles, alcanodiolos, particularmente aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentanodiolos y hexanodiolos, alcanopolioles, por ejemplo glicerol y trimetilolpropano, aralcanoles, por ejemplo alcohol bencílico y 2-feniletanol, y cicloalcanoles, por ejemplo ciclopentanol, metilciclopentanoles, ciclohexanol y metilciclohexanoles. Alcoholes particularmente adecuados incluyen etanol e isopropanol.

Fenoles adecuados incluyen el fenol mismo, alquil-

fenoles, por ejemplo cresoles, etilfenoles y xilenoles, y halofenoles, especialmente clorofenoles y di- y tri-clorofenoles. El m-cresol constituye un fenol particularmente apropiado.

5 Eteres adecuados incluyen los éteres alifáticos, aralifáticos, aromáticos y cíclicos. Más especialmente incluyen dialquiléteres, por ejemplo diisopropiléter y metilbutiléter, biséteres y poliéteres, por ejemplo 1,2-dimetoxietano, 1,2-dimetoxipropano y dietilenglicol dimetiléter (diglima), éteres
10 cíclicos, por ejemplo tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dioxano, óxido de difenileno y éter crown , (6,7, 9, 10, 17, 18, 20, 21 - octahidrodibenzo (b, k) (1, 4, 7, 10, 13, 16) - hexaoxaciclooctadeceno), alquilariléteres, por ejemplo anisol y fenetol, diaralquiléteres, por ejemplo dibenciléter, y diariléteres, por ejemplo óxido de difenilo. Eteres particularmente adecuados
15 son dimetoxietano, diglima y tetrahidrofurano.

Acidos orgánicos adecuados son especialmente los ácidos carboxílicos. Acidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Más especialmente incluyen ácidos alcanocarboxílicos, en particular aquellos que tienen de 2 a 6 átomos de
20 carbono en el residuo alcano, por ejemplo ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico, valérico o caprónico, ácidos cicloalcanocarboxílicos, por ejemplo ácido ciclohexanocarboxílico y ácido ciclohexilacético, ácidos aralquilcarboxílicos, por ejemplo ácido fenilacético, ácidos arilcarboxílicos, por
25 ejemplo ácido benzóico, ácidos toluícos y ácidos anísicos, y ácidos nafténicos. El ácido acético es particularmente apropiado.

30 Cetonas adecuadas incluyen las cetonas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas y cíclicas. Más espe-

5 cialmente incluyen dialquilcetonas, particularmente aquellas que tienen de 1 a 6 átomos de carbono en los residuos alquilo, por ejemplo acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona, dicetonas, por ejemplo acetilcetona, cetonas cíclicas, por ejemplo ciclopentanona, metilciclopentanona, ciclohexanona y metilciclohexanona, alquilarilcetonas, por ejemplo acetofenona y diarilcetonas, por ejemplo benzofenona. La acetona y acetilacetona son particularmente adecuadas.

10 Amidas apropiadas incluyen en partículas las amidas carboxílicas alifáticas y sus derivados N-sustituídos. Más especialmente incluyen amidas alcanocarboxílicas, particularmente aquellas que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y sus derivados N-alquilo y N,N-dialquilo, en especial aquellos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en los residuos alquilo, por ejemplo formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, 15 acetamida, N,N-dimetilacetamida y propionamida. También incluyen las amidas cíclicas, por ejemplo N-metil-2-pirrolidona. La dimetilformamida constituye una amida particularmente adecuada.

20 Disolventes apropiados incluyen también compuestos que contienen dos o más de los grupos funcionales que caracterizan, respectivamente, a dichos nitrilos, alcoholes, fenoles, éteres, ácidos, cetonas y amidas, o contienen uno o más de dichos grupos funcionales en combinación con algunos de otros grupos. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, éter-alcoholes, por ejemplo etilenglicol monometil- y monoetil-éter, nitrilo-ácidos, 25 por ejemplo ácido cianoacético y ácido α -cianovalérico, halógeno-ácidos, por ejemplo ácido cloroacético, ácido dicloroacético y ácido tricloroacético, y nitrilo-ésteres, por ejemplo cianoacetato de etilo.

30 Otros disolventes adecuados incluyen ésteres, especialmente los ésteres formados a partir de los alcoholes y

ácidos ya descritos como disolventes adecuados. Esteres particularmente apropiados son los ésteres de alquilo inferior (por ejemplo en donde el grupo alquilo inferior tiene de 1 a 4 átomos de carbono) de ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos especialmente aquellos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, propionato de etilo, butirato de metilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y adipato de dietilo.

Otros disolventes adecuados incluyen hidrocarburo e hidrocarburos halogenados. Dichos disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados, por ejemplo hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tetracloroetano, dibromoetano, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno y difenilo.

Otros disolventes adecuados incluyen tioéteres, es decir sulfuros, incluyendo sulfuros cíclicos, por ejemplo sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dipropilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de diamilo, sulfuro de dihexilo, sulfuro de metiletilo, tiofeno, tetrahidrotiofeno, sulfuro de pentametileno, sulfuro de dicitclohexilo, sulfuro de dibencilo, sulfuro de difenilo, sulfuro de ditolilo y tioglicol.

Otros disolventes adecuados incluyen sulfóxidos y sulfona, en especial los sulfóxidos de dialquilo y sulfonas, particularmente en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y sulfóxidos y sulfonas cíclicas, por ejemplo dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, dietilsulfona, dimetilsulfona, tetrametilensulfóxido, tetrametilensulfona (sulfolano) y pentametilensulfóxido y pentametilensulfona.

Los disolventes pueden utilizarse solos o en mezcla

entre sí en cualquier proporción conveniente. En adición, los disolventes pueden usarse en mezcla con otros compuestos orgánicos que no son por sí mismos disolventes para el catalizador.

5 El oxígeno puede emplearse como tal o en mezcla con gases no reactivos tal como nitrógeno. El aire es un gas que contiene oxígeno particularmente adecuado, pero pueden también emplearse mezclas de oxígeno y nitrógeno con una proporción mayor o menor de oxígeno que la que está presente en el aire.

10 La reacción se efectúa convenientemente a temperaturas de 10 a 150°C, con preferencia de 35 a 110°C. La reacción se puede efectuar a presión atmosférica o a presiones por encima o por debajo de dicha presión atmosférica. El proceso puede realizarse convenientemente bajo presión, pudiendo ser
15 las presiones, por ejemplo, de hasta 50 bares aproximadamente. Resultan muy adecuadas las presiones de 2 a 10 bares absolutos.

La reacción se puede efectuar convenientemente pasando butadieno y cianuro de hidrógeno en forma de vapor conjuntamente con oxígeno o un gas que contiene oxígeno a través de
20 un líquido que comprende el catalizador y disolvente, bajo las condiciones seleccionadas de temperatura y presión. Alternativamente, el butadieno y cianuro de hidrógeno se pueden mantener en fase líquida bajo presión con el catalizador y disolvente, y pasarse a través el oxígeno o gas que contiene oxígeno. Sin
25 embargo, no es esencial que el oxígeno o gas que contiene oxígeno esté en contacto simultáneamente con el catalizador y disolvente. Es posible, por ejemplo, pasar butadieno y cianuro de hidrógeno por un lado y gas que contiene oxígeno por otro, alternativamente, a través del líquido a base de catalizador y
30 disolvente. El paso de oxígeno o gas que contiene oxígeno en

estas circunstancias conduce a un cambio en el color del líquido a marrón oscuro.

El butadieno usado en el proceso de esta invención puede contener otros constituyentes. Por ejemplo, el butadieno puede estar mezclado con otros hidrocarburos C_4 , por ejemplo butenos y butano. En lugar de utilizar butadieno mismo, se puede emplear como alimentación en el presente procedimiento, para producir dicianobuteno, una corriente C_4 en bruto procedente de un craqueador que contiene posiblemente menos de 50 % de butadieno.

En el proceso de esta invención se forma agua y puede ser conveniente, por ejemplo cuando se utilizan disolventes orgánicos, separar el agua del sistema de reacción. El agua se absorbe normalmente en la corriente gaseosa reactante y con preferencia se condensa de la corriente gaseosa efluente al menos en parte, con anterioridad a cualquier reciclo.

En la realización del proceso de esta invención, la relación molar de cianuro de hidrógeno a butadieno puede variar ampliamente, por ejemplo en la gama de 1:10 a 10:1, pero con preferencia en la gama de 1:2 a 4:1. El oxígeno se utiliza preferiblemente en exceso molar con respecto a cualquiera del cianuro de hidrógeno y butadieno que se utilice en una cantidad molar más pequeña.

El catalizador se utiliza en una cantidad catalítica. La cantidad de ión cobre puede variar, por ejemplo, de 0,001 a 0,2 moles por mol de butadieno, si bien no están excluidas las proporciones mayores. La cantidad de ión haluro en total puede variar, por ejemplo, dentro de la misma gama molar, aunque se prefiere que exista al menos un mol de ión haluro por mol de ión cobre. Si se prefiere, los iones haluro consisten

5 en una mezcla de cloruro y/o bromuro con ión yoduro, pudiendo variar las proporciones relativas de yoduro a cloruro y/o bromuro dentro de amplios límites, por ejemplo el yoduro puede variar de 0,1 a 90 % del cloruro, bromuro y yoduro combinados sobre una base molar, pero se prefiere que la proporción de yoduros esté comprendida entre 1 y 10 %. La cantidad de disolvente empleado puede variar ampliamente. Con preferencia existirá al menos 1 mol de disolvente por mol de ión cobre y resultan convenientes las cantidades comprendidas entre 5 y 100 moles. Cuando está presente un compuesto de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, el mismo se puede utilizar en cantidades de hasta varias veces la cantidad molar de cobre, por ejemplo en cantidades de 0,5 a 15 moles por mol de cobre.

15 El dicianobuteno obtenido como producto de este procedimiento está normalmente presente en la mezcla de reacción líquida y se puede separar de la misma por métodos convencionales, por ejemplo por destilación fraccionada bajo presión reducida, por extracción con disolventes o mediante una combinación de tales métodos.

20 El proceso de esta invención está particularmente adaptado para una operación continua. Puede ser conveniente llevar la reacción hasta que solamente se complete de forma parcial, para separar al menos parte del producto y reciclar el material sin cambiar. Por esta razón los tiempos de contacto con el catalizador pueden variar ampliamente. Dichos tiempos pueden variar desde unos cuantos minutos, por ejemplo 5 minutos, hasta muchas horas, por ejemplo 50 horas.

30 El producto dicianobuteno de este procedimiento es principalmente 1,4-dicianobuteno. Este material es un intermediario valioso ya que, por hidrogenación del doble enlace,

se puede convertir a adiponitrilo el cual, y tras hidrogenación de los grupos nitrilo, proporcionará hexametilendiamina, que constituye un intermediario útil en la producción de polímeros, por ejemplo poliuretanos y especialmente poliamidas, en particular poliamidas preparadas por policondensación con ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico para proporcionar polihexametilenadipamida (nylon 6,6) útil para la fabricación de artículos de moldeo y para hilatura en fundido a fibras sintéticas.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

En una solución de 3 g de bromuro cúprico y 0,75 g de bromuro de litio en 30 g de propionitrilo, mantenida a 50°C, se pasa butadieno a una velocidad de 2,5 litros/hora en el cual se había evaporado cianuro de hidrógeno líquido a una velocidad de 4 ml/hora. Después de 1 hora, se detiene el paso de la mezcla de butadieno/cianuro de hidrógeno y se pasa oxígeno a través de la solución a una velocidad de 3,5 litros/hora durante una hora, adquiriendo la mezcla un color marrón oscuro. El ciclo se repite entonces. Después de un tiempo de reacción total de 46 horas, la mezcla de reacción resulta contener 2,22 g de 1,4-dicianobuteno con ninguna cantidad significativa de otros nitrilos insaturados. El producto se aísla por evaporación del disolvente y extracción del residuo con tolueno caliente.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 excepto que como solución catalítica se utiliza una solución de 3 g de bromuro cúprico en 30 g de propionitrilo. Después de 46 horas, la mezcla de

reacción resulta contener 1,26 g de 1,4-dicianobuteno y, después de 160 horas, 2,56 g de 1,4-dicianobuteno.

EJEMPLO 3

5 Se pasan conjuntamente butadieno en una proporción de 6000 partes en volumen por hora y oxígeno en una proporción de 6000 partes en volumen por hora, a través de cianuro de hidrógeno líquido, el cual se evapora con ello en la corriente gaseosa, la cual se pasa a través de una mezcla de 20 partes de acetato cúprico y 42 partes de bromuro de litio en 200 partes en volumen de ácido acético glacial mantenido a 90-100°C
10 durante un periodo de 9 horas, durante cuyo tiempo se evaporan a la corriente gaseosa 44 partes en volumen de cianuro de hidrógeno líquido. La mezcla de reacción se diluye con agua, se extracta con tolueno y el tolueno se evapora del extracto. El
15 residuo consiste en 9,8 partes, de las cuales el 5 % es 1,4-dicianobuteno-2 y el 91 % es material parcialmente convertido capaz de una conversión ulterior a dicianobuteno.

EJEMPLOS 4-7

20 Para la operación a presión atmosférica, el reactor consiste en un recipiente calentado, eficazmente agitado, con un condensador de reflujo enfriado a -6°C. La carga inicial contiene:

propionitrilo	77 partes en peso
bromuro cúprico	8 partes en peso
25 bromuro de litio	2 partes en peso

y compuestos de yodo como se muestra en la Tabla 1 y se mantiene a 50°C.

Los reactantes:

butadieno	7 partes en peso por hr.
30 cianuro de hidrógeno	6 partes en peso por hr.
oxígeno	8 partes en peso por hr.

se alimentan al reactor. El gas en exceso puede recuperarse para su recicló.

5 Una vez conseguidas las condiciones de reacción constantes, se forma trans-1,4-dicianobuteno-2 en las proporciones indicadas en la Tabla 1, las cuales son mayores cuando los compuestos de yodo están presentes que cuando no lo están. En adición, las velocidades de formación de cianógeno subproducto, también indicadas en la Tabla 1, son menores cuando están presentes los compuestos de yodo.

10

TABLA 1

Ejemplo No.	Compuesto de yodo aditivo	Partes en peso, %	Trans-1,4-dicianobuteno-2 mol/hr/litro	Cianogeno mol/hr/litro	Relación molar Cianogeno: dicianobuteno
Comparativo	Nada	-	0,0103	0,0110	1,06
4	yodo	0,1	0,0188	0,00288	0,153
5	yodo	0,5	0,0316	0,00066	0,021
6	Yoduro sódico	0,2	0,0236	0,00296	0,125
7	Yoduro cuproso	4,0	0,0314	0,00072	0,023

Las velocidades se expresan por litro de mezcla de reacción líquida.

EJEMPLO 8

15

A una solución de 4 partes en peso de bromuro cúprico, 2 partes de yoduro cuproso y 1 parte de bromuro de litio en 40 partes de propionitrilo mantenido a 50°C en un

5

reactor tubular encamisado con agua caliente, a presión atmosférica, se añade una mezcla en fase vapor de cianuro de hidrógeno (1,15 partes en peso por hora), butadieno (5,8 partes/hora) y oxígeno (3,4 partes/hora) por vía de un burbujeador gaseoso.

10

Después de 78 horas, se detiene el paso de gas y la mezcla de reacción líquida se evapora hasta sequedad y el residuo se extrae con tolueno del cual se cristalizan 15,8 partes de trans-1,4-dicianobuteno-2 tras enfriar a 0°C, un rendimiento de 5,25 moles por mol de cobre presente en la mezcla de reacción.

EJEMPLO 9

La mezcla:

15

Propionitrilo	16 partes en peso
Bromuro cúprico	4 partes en peso
Bromuro de litio	1 parte en peso
Yoduro sódico	0,5 partes en peso
butadieno	6,2 partes en peso
Cianuro de hidrógeno	6,9 partes

20

25

se carga a un recipiente a presión adecuado y la presión se ajusta a 4,5 bares absolutos con aire. Después de calentar y mantener la temperatura a 50°C durante 1 hora, el reactor se enfría y se ventila el exceso de gas. Del producto se obtienen 0,74 partes en peso de trans-1,4-dicianobuteno-2, lo que es equivalente a una proporción de 0,174 moles/litro/hora, basado en el volumen de la mezcla de reacción.

EJEMPLO 10

30

Se repite el ejemplo 9 excepto que en lugar de aire se utiliza oxígeno puro. Se obtienen 2,04 partes en peso

de trans-1,4-dicianobuteno-2, equivalente a una velocidad de producción de 0,480 moles/litro/hora, basado en el volumen de la mezcla de reacción.

EJEMPLO 11

5

Una mezcla consistente en:

	propionitrilo	20 ml
	bromuro cuproso	2 g
	yoduro cuproso	1 g
	bromuro de litio	1,5 g
10	butadieno	10 ml
	cianuro de hidrógeno	15 ml
	ácido cianoacético	1 g
	acetona	1 ml
	trifenilfosfina	0,1 g

15

se agita en un recipiente a presión y se carga con oxígeno a 4,5 bares absolutos, tras lo cual se calienta a 60°C durante 5,5 horas. Después de liberar la presión, el contenido se analiza por G.L.C. (cromatografía gas/líquido) resultando contener 11,84 g de trans-1,4-dicianobuteno-2.

20

EJEMPLOS 12-16

Mezclas de reacción que contienen en cada caso:

	propionitrilo	20 ml
	bromuro cúprico	2 g
	yoduro cuproso	1 g
25	bromuro de litio	0,5 g
	oxígeno	4,5 bares absolutos.

y los constituyentes mostrados en la Tabla 2, se hacen reaccionar a las temperaturas y tiempos que se indican en la Tabla 2.

30

La producción de dicianobuteno mostrada en la Tabla es de hasta 6 moles/mol de cobre para los ejemplos 12 a 14 y de apro-

ximadamente 9 moles/mol de cobre para los ejemplos 15 y 16.

TABLA 2

Ejemplo	12	13	14	15	16
Butadieno ml	7	10	10	20	20
Cianuro de hidrógeno ml	10	12	12	24	24
Acetona ml				1,0	
Acido cianacético g	1,0				
bromuro de hidrógeno ac. ml		1,0	1,0	1,0	1,0
Acido nítrico ml		0,1	0,1	0,1	0,1
Temperatura °C	60	50	50	50	50
Tiempo hr	17	4	3	22	22
Trans-1,4-dicianobuteno-2 g	7,01	9,00	8,20	13,83	14,02

EJEMPLO 17

Una mezcla consistente en:

5	propionitrilo	18 ml
	éter crown	6 ml
	bromuro cuproso	2 g
	yoduro cuproso	1 g
	bromuro de litio	0,5 g
	butadieno	6 ml
10	cianuro de hidrógeno	10 ml

se agita en un recipiente a presión y se carga con oxígeno a 4,5 bares absolutos, calentándose entonces a 50°C durante 4 horas. El producto contiene 6,8 g de trans-1,4-dicianobuteno-2.

EJEMPLO 18

15 Este ejemplo muestra el empleo de una corriente C₄ en bruto procedente de un craqueador (conteniendo 41,7 % de

butadieno).

Una mezcla consistente en:

	Propionitrilo	20 ml
	bromuro cuproso	2 g
5	yoduro cuproso	1 g
	bromuro de litio	0,5 g
	una corriente C ₄ con-	
	teniendo 41,7 % de bu-	
	tadieno	10 ml
	cianuro de hidrógeno	10 ml

10 Se agita en un recipiente a presión y se carga con oxígeno a 4,5 bares absolutos, calentándose entonces a 50°C durante 15 horas. El producto contiene 3,44 g de trans-1,4-diclanobuteno-2.

EJEMPLO 19

15 Se examina el efecto de diversos disolventes cargando la siguiente mezcla en un recipiente a presión equipado con un agitador:

	Disolvente	20 partes en volumen.
	bromuro cuproso	4 partes en peso
20	bromuro de litio	0,5 partes en peso
	yoduro sódico	0,5 partes en peso
	butadieno	10 partes en volumen
	cianuro de hidrógeno	10 partes en volumen
	oxígeno (4,5 bares abso	
25	lutos equivalente a)	0,045 partes en peso

El reactor y su contenido se calienta a 50°C y se mantiene ésta temperatura durante 2 horas antes de enfriar y ventilar el gas en exceso. El residuo se disuelve en disolvente

y la cantidad de trans-1,4-dicianobuteno-2, en partes en peso, se determina por G.L.C. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla.

	Disolvente	Trans-1,4-dicianobu- teno-2
5	Agua	0,68
	Metanol	0,73
	Etanol	2,17
	isopropanol	3,20
	t-butanol	0,95
10	2-feniletanol	0,22
	etilenglicol	0,23
	propano-1,2-diol	0,23
	m-cresol	6,52
	tetrahidrofurano	2,42
15	tetrahidropirano	1,16
	dioxano	0,56
	1,2-dimetoxietano	3,91
	diglima	2,54
	Anisol	0,45
20	ácido acético	1,55
	ácido naftélico	0,07
	acetato de metilo	0,97
	adipato de dietilo	0,41
	Acetona	3,89
25	ciclohexanona	0,17
	acetofenona	1,61
	acetilacetona	3,39
	cianoacetato de etilo	1,17

Disolvente	Trans-1,4-diciano-buteno-2
N-metilformamida	1,79
dimetilformamida	2,21
N-metil-2-pirrolidina	0,43
5 n-hexano	0,17
tolueno	0,93
bromobenceno	0,52
diclorometano	1,03
tetracloroetano	0,90
10	<p style="text-align: center;"><u>EJEMPLO 20</u></p> <p>Se repite el ejemplo 19, excepto que la mezcla de reacción se calienta durante 5 horas, utilizando los siguientes compuestos como disolvente y se obtiene la cantidad de trans-1,4-dicianobuteno-2 indicada (en partes en peso).</p>
Disolvente	Trans-1,4-diciano-buteno-2
15 Benzonitrilo	4,11
Adiponitrilo	6,24
Sulfolano	5,02
20	<p style="text-align: center;"><u>EJEMPLO 21</u></p> <p>Una corriente gaseosa que consiste en butadieno, en una proporción de 3 litros/hora y oxígeno en una proporción de 6 litros/hora y en la cual se había alimentado cianuro de hidrógeno líquido en una proporción de 8 ml/hora, se pasa a través de una mezcla de:</p>

Benzonitrilo	100 ml
Bromuro cuproso	7,9 g
Bromuro de litio	2 g

5 a 50°C, agitándose a presión atmosférica durante 11 horas. Se forma trans-1,4-dicianobuteno-2 en una velocidad de 10,7 mmoles por litro de mezcla de reacción por hora.

10 Descrita 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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar dicianobuteno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar butadieno con cianuro de hidrógeno y oxígeno o un gas que contiene oxígeno, en presencia de un catalizador que comprende iones cobre e iones haluro y de un disolvente para el catalizador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cobre se añade a la mezcla de reacción en forma de un haluro cuproso o cúprico.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cobre se añade a la mezcla de reacción como una sal de cobre de un ácido orgánico.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la mezcla de reacción se incluye, para producir ión haluro, un haluro de metal alcalino o de amonio, un haluro de hidrógeno, un halógeno o un compuesto halogenado orgánico.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el haluro es cloruro, bromuro o yoduro.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ión-haluro es una mezcla de ión-cloruro y/o bromuro con ión-yoduro.

25 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una sal de metal alcalino o alcalinoterreo se incluye en la mezcla de reacción.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la sal metálica es una sal de litio.

5

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente es orgánico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente orgánico es un nitrilo.

10

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente orgánico es un ácido.

12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente orgánico es un alcohol, un fenol, un éter, una cetona o una amida.

15

13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente orgánico es un alquilnitrilo o alquilonitrilo con 1 a 6 átomos de carbono en el residuo alquilo o alquileo.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetonitrilo, propionitrilo o adiponitrilo.

20

15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente orgánico es un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono.

16.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente orgánico es m-cresol.

25

17.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el disolvente orgánico es un ácido alcano-carboxílico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el disolvente orgánico es ácido acético.

5 19.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente orgánico es una dialquilcetona que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el residuo alquilo o acetilacetona.

10 20.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente orgánico es una amida alcanocarboxílica que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un derivado N-alquilo o N,N-dialquilo de la misma que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en los residuos alquilo.

15 21.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente orgánico es un éster, un tioéter, un sulfóxido o sulfona, o un hidrocarburo o hidrocarburo halogenado.

22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el disolvente es agua.

20 23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es aire.

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el butadieno es introducido en la mezcla de reacción como una corriente C_4 en bruto que contiene butadieno.

25 25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa a una temperatura de 10 a 150°C.

26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque se efectua a una temperatura de 35 a 110°C.

5 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectua a una presión por encima de la atmosférica.

10 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectua pasando butadieno y cianuro de hidrógeno en forma de vapor junto con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, a través de un líquido que comprende el catalizador y disolvente.

29.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la cantidad de yoduro es de 1 a 10 % de la combinación de cloruro, bromuro y yoduro, sobre una base molar.

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

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 OCT 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ALONSO, Director
de P. Firmado: L. Ceola Fernández

