



ESPAÑA

- 6 NOV. 1976 ES

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	454.971
(21) FECHA DE PRESENTACION	

(10) A 1

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMEROS 76.00691	(32) FECHA 13 de enero de 1976	(33) PAIS FRANCIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; C07F // B01J	(59) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONALIA
(63) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE HIDROCIANACION DE COMPUESTOS ORGANICOS INSATURADOS		
(71) SOLICITANTE (S) RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, avenue Montaigne, 75-Paris (8ème), Francia.		
(72) INVENTOR (ES) Emile KUNTZ, Ing.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de hidrocianación de compuestos orgánicos insaturados. Más particularmente se refiere a un procedimiento de hidrocianación de compuestos orgánicos insaturados que comprenden al menos un doble enlace etilénico por reacción de este compuesto con otro compuesto generador de ácido cianhídrico.

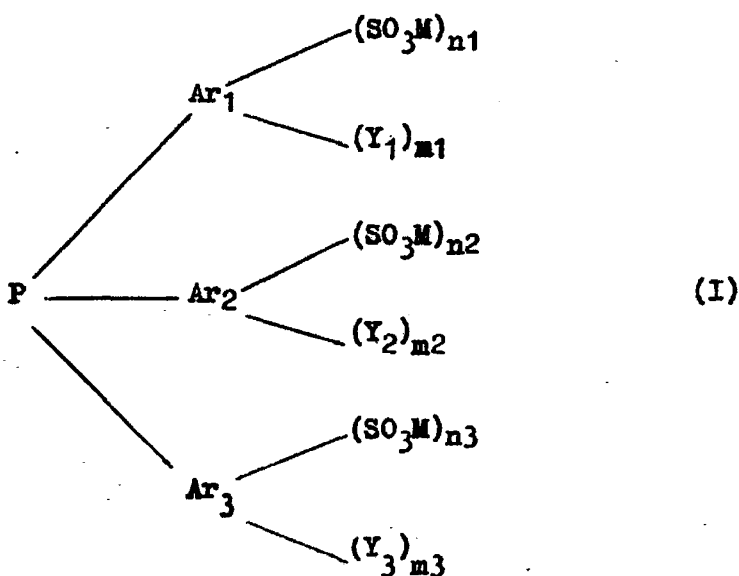
Se conoce la patente de invención francesa nº 2069.411 que describe un procedimiento de adición de ácido cianhídrico a olefinas en presencia de un complejo de níquel de valencia cero. Los catalizadores pueden estar representados por la fórmula  $Ni(MR_3)_3$  en la que M puede representar el fósforo y R un grupo arilo o arilo sustituido. Los catalizadores pueden prepararse de antemano o bien ser formados in situ. En este último caso, se utiliza un compuesto del níquel divalente con un ligando  $MR_3$  y un agente reductor. La reacción de hidrocianación puede ser conducida con o sin disolvente. El disolvente líquido a la temperatura de reacción es inerte frente a los constituyentes del sistema reaccional es siempre un compuesto orgánico y en general un hidrocarburo como el benceno o el estireno o un nitrilo como el acetonitrilo o el benzonitrilo que disuelve totalmente la olefina que reacciona. En muchos casos, el ligando puede servir de disolvente. La reacción se efectúa sin añadir agua a los constituyentes del sistema catalítico.

Uno de los inconvenientes mayores de este tipo de procedimiento radica en la dificultad que hay de separar después del final de la reacción los productos de hidrocianación de la solución catalítica que contiene generalmente varios constituyentes (un complejo de níquel, un ligando fosforado en exceso y un co-catalizador, generalmente un ácido de Lewis) con vistas, en particular, de la reutilización de esta última. Esta separa

ción es delicada e imperfecta. Se comprueba, en particular, una pérdida sustancial de catalizador e igualmente la presencia de catalizador en los productos de hidrocianación después de la separación.

5 También se conoce el artículo de F. JOO y M.T. BECK (Reaction kinetics and catalysis letters Vol. 2 nº 3.257-263 (1975) que se refiere a los trabajos de sus autores relativos a la aplicación de una solución catalítica obtenida por mezcla-  
10 do de una solución acuosa ácida de Ru (III) y de ácido difenilfosfina benceno m-sulfónico en la hidrogenación de ácidos keto-carboxílicos.

15 La entidad solicitante ha encontrado un procedimiento de hidrocianación de un compuesto orgánico insaturado que comprende al menos un doble enlace etilénico por reacción del compuesto insaturado con un compuesto elegido entre el grupo que comprende el ácido cianhídrico y los compuestos generadores de ácido cianhídrico, caracterizados porque se efectúa la reacción en presencia de una solución acuosa de al menos una fosfina que responde a la fórmula general siguiente:



en la que:

-  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  que pueden ser idénticos o diferentes representan grupos arilos.

-  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  que pueden ser idénticos o diferentes representan grupos elegidos entre:

. Los radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

. Los radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

. Los átomos de halógenos.

.  $-CN$ .

.  $-NO_2$ .

.  $-NR_1$ ,  $R_2$  ó  $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes representan un radical alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

.  $-OH$ .

-  $M$  es un resto catiónico de origen mineral u orgánico elegido, de modo que el compuesto I sea soluble en agua, en el grupo que comprende:

-  $H^+$ .

- los cationes derivados de los metales alcalinos c alcalino-térreos.

-  $NH_4^+$ .

-  $N(R_3 R_4 R_5 R_6)^+$  ó  $R_3 R_4 R_5 R_6$ , idénticos o diferentes se eligen entre el grupo que comprende los radicales alquilo que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono e hidrógeno.

- los otros cationes derivados de los metales cuyas sales del ácido benceno sulfónico son solubles en agua.

-  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son números enteros, idénticos o diferentes, comprendidos entre 0 y 5.

-  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros, idénticos o diferentes

tes, comprendidos entre 0 y 3, siendo al menos uno de ellos superior o igual a 1, y porque la solución acuosa de fosfina contiene un compuesto de un metal de transición.

5 Como ejemplo de metales cuyas sales del ácido benceno sulfónico son solubles en agua, se puede citar el plomo, cinc y estaño.

Las fosfinas preferidas son aquellas en que:

- Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub> son grupos fenilo.

- Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub> representan grupos elegidos entre:

10 . Los radicales alquilo que tienen de 1 a 2 átomos de carbono.

. Los radicales alcoxi que tienen de 1 a 2 átomos de carbono.

. - Cl.

15 - M representa un catión elegido entre el grupo que comprende:

. H<sup>+</sup>.

. Los cationes derivados de Na, K, Ca, Ba.

. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

20 . Los cationes tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio.

- m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> y m<sub>3</sub> son números enteros comprendidos entre 0 y 3.

25 Entre estas, las fosfinas más particularmente preferidas son las sales de sodio, potasio, calcio, bario, amonio, tetrametilamonio y tetraetilamonio, (sulfofenil) difenilfosfina, di(sulfofenil) fenilfosfina y tri (sulfofenil) fosfina en las que los grupos SO<sub>3</sub> están preferentemente en meta.

30 Se puede citar como otros ejemplos de fosfinas de fórmula I que pueden utilizarse según el procedimiento de la inven-

ción, las sales alcalinas o alcalino-térreas, las sales de amonio, las sales de amonio cuaternarias, (m-sulfofenil) difenilfosfina; (p-sulfofenil) difenilfosfina; m(sulfo, p-metilfenil) di (p-metilfenil) fosfina; (m-sulfo, p-metoxifenil) di (p-metoxifenil) fosfina; (m-sulfo, p-clorofenil) di (p-clorofenil) fosfina; di (m-sulfofenil) fenilfosfina; di (p-sulfofenil) fenilfosfina; di (m-sulfo, p-metilfenil) (p-metilfenil) fosfina; di (m-sulfo, p-metoxifenil)(p-metoxifenil) fosfina; di(m-sulfo, p-clorofenil) (p-clorofenil) fosfina; tri (m-sulfofenil) fosfina; tri (p-sulfofenil) fosfina; (tri (p-sulfofenil) fosfina; tri (m-sulfo, p-metilfenil) fosfina; tri (m-sulfo, p-metoxifenil) fosfina. tri (m-sulfo, p-clorofenil) fosfina; (o-sulfo, p-metil-fenil) (m-sulfo, p-metil) (m, m'-disulfo, p-metil)fosfina; (m-sulfofenil)(m-sulfo, p-clorofenil) (m, m'-disulfo, p-clorofenil) fosfina.

Como se precisa anteriormente, se puede utilizar una mezcla de estas fosfinas. En particular, se puede utilizar una mezcla de fosfina mono, di y tri meta sulfonadas.

Preferentemente se utiliza como compuesto de metales de transición, los compuestos de níquel, paladio y hierro. Se utiliza compuestos solubles en agua o capaces de pasar a solución en las condiciones de la reacción. El resto ligado al metal no es crítico desde el momento mismo que satisface estas condiciones.

Entre los compuestos citados, los compuestos más preferidos son los del níquel. Se puede citar a título de ejemplos no limitativos:

- Los compuestos en los que el níquel está al grado de oxidación cero como el tetracianoniquelato de potasio  $K_4(NiCN_4)$ , el bis (acrilonitrilo) níquel cero, el bis (ciclooctadieno 1,5)<sub>2</sub> níquel y los derivados que contienen ligando del

grupo VA como el tetrakis (trifenil-fosfina) níquel cero. En este último caso, el compuesto puede disolverse en un disolvente no miscible en agua como el tolueno, y una solución acuosa de fosfina sulfonada extrae una parte del níquel desarrollándose una coloración roja en la solución acuosa que decanta,

5 - los compuestos del níquel como los acetato, carboxilato, carbonato, bicarbonato, borato, bromuro, cloruro, citrato, tiocianato, cianuro, formiato, hidróxidos, hidrofosfito, fosfito, fosfato y derivados, yoduro, nitrato, sulfato, sulfito, aril y alquil sulfonatos.

10 No es necesario que el compuesto del níquel sea el mismo soluble en agua. Por ejemplo el cianuro de níquel poco soluble en agua se disuelve perfectamente en una solución acuosa de fosfina.

15 Cuando el compuesto de níquel utilizado corresponde a un estado de oxidación del níquel superior a 0, se añade al medio reaccional un reductor de níquel que reacciona preferentemente con el níquel en las condiciones de la reacción. Este reductor puede ser orgánico o mineral. Se puede citar como ejemplos no limitativos al  $BH_4Na$ , el polvo de Zn, el magnesio, el  $BH_4K$  y los borohidruros preferentemente solubles en agua.

20 Este reductor es añadido en una cantidad tal que el número de equivalentes óxido-reducción esté comprendido entre 1 y 10. Valores inferiores a 1 y superiores a 10 no son excluidos, sin embargo.

25 Cuando el compuesto de níquel utilizado corresponde al estado de oxidación 0 del níquel, se puede igualmente añadir un reductor del tipo de los mencionados, pero esta añadidura no es imperativa.

30 Cuando se utiliza un compuesto del hierro, los mismos

reductores son convenientes. En el caso del paladio, los reductores pueden ser, además, elementos del medio reaccional (fosfina, disolvente, olefina).

Las fosfinas sulfonadas utilizadas en el procedimiento según la presente invención pueden prepararse aplicando los procedimientos conocidos. Así pues, conforme a las informaciones de H. SCHINDLBAUER, Monatsch. Chem. 96, páginas 2051-2057 (1965), se puede preparar la sal de sodio de la (p-sulfofenil)-difenilfosfina haciendo reaccionar, en presencia de sodio o de potasio, p-clorobenceno sulfonato de sodio con la difenilclorofosfina. Según el método descrito en J. Chem. Soc, páginas 276-288 (1958) y en la patente inglesa nº 1.066.261, se puede preparar fenilfosfinas de fórmula I recurriendo a la reacción de sulfonación de núcleos aromáticos con ayuda de oleo y después procediendo a la neutralización de los grupos sulfónicos formados por medio de un derivado básico apropiado de uno de los metales que representa M en la fórmula I. La fosfina sulfonada bruta obtenida puede contener en mezcla el óxido de fosfina sulfonada correspondiente, cuya presencia no es sin embargo perjudicial para ejecutar el procedimiento de hidrocianación según la presente invención.

El procedimiento según la invención se dirige más particularmente a compuestos orgánicos no saturados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, que comprenden al menos un doble enlace etilénico. Se puede citar a título de ejemplo las monoolefinas como el etileno, el propileno, el buteno-1, el metil-2 buteno-1, el buteno-2, el penteno-1, el penteno-2, el hexeno-1, etil-3 hexeno-1, propil-2 hexeno-1, hexeno-2, hepteno-1, octeno-1, octeno-3, dimetil-4,4 noneno-1, deceno-1, deceno-2, propil-6 deceno-1, undeceno-3, dodeceno-1, tetradeceno-5, octadeceno-1, oc-

tadeceno-2, las cicloolefinas como el ciclohexeno y metilciclohexenos, monocolefinas sustituidas como el penteno-4 nitrilo, penteno-3 nitrilo, estireno, metil-2 buteno-3 nitrilo, metil estireno; las olefinas como el butadieno, piperileno, isopreno, hexadieno-1,5, el 1,4-ciclooctadieno.

La solución catalítica utilizada para la hidrocianación según la invención puede ser preformada antes de su introducción en la zona de reacción, por ejemplo por adición a la solución acuosa de la fosfina de fórmula I, de la cantidad apropiada de compuesto del metal de transición elegido y eventualmente del reductor. Igualmente es posible preparar la solución catalítica "in situ" por simple mezclado de estos diversos constituyentes. La cantidad de compuesto no saturado añadida a la mezcla no es crítica.

La cantidad del compuesto del níquel utilizada se elige de tal modo que el  $\frac{nb}{l}$  de átomo gramo de metal elemental por litro de solución reaccional esté comprendido entre  $10^{-4}$  y 1, preferentemente entre 0,005 y 0,5.

La cantidad de fosfina de fórmula I utilizada para preparar la solución reaccional se elige de tal modo que el  $\frac{nb}{l}$  de moles de este compuesto relacionado a 1 átomos gramo de metal elemental, esté comprendido entre 0,5 y 2000 y preferentemente de 2 a 300.

Se operará a un pH inferior a 12 y preferentemente comprendido entre 0 y 9.

El pH buscado puede obtenerse por adición de "modificadores de pH" que pueden ser ácidos como ácidos minerales y elementos del grupo III A como el ácido bórico, del grupo IV A como el ácido carbónico, del grupo VA como el ácido fosfórico, y ácidos del fósforo + 5 y + 3, el ácido arsénico, del grupo VI A

como el ácido sulfúrico, sulfuroso, alquilsulfónico, del grupo VII A como el ácido fluorhídrico, clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico; ácidos orgánicos como el ácido trifluorometano sulfónico, el ácido trifluoroacético, los ácidos arilsulfónicos, alquilsulfónicos, ácido acético, ácido carboxílico; bases hidroxidas de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amoniaco, las aminas alifáticas, aromáticas o una solución tampón correspondiente a neutralizaciones parciales de las mezclas de los ácidos y bases citados.

Aunque la reacción se conduzca a partir de solución acuosa de fosfina, puede ser ventajoso añadir un disolvente orgánico inerte. Se podrá utilizar un disolvente no miscible en agua que podrá ser el de la extracción ulterior, o un disolvente miscible en agua en el caso, en particular, de hidrocianación de olefinas poco solubles en agua.

Se puede citar como ejemplos de disolventes miscibles en agua, el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico, acetona, acetonitrilo, éter metílico del dietileno glicol y el dimetoxietano y como ejemplos de disolventes no miscibles en agua el benceno, benzonitrilo, acetofenona, éter etílico, éter propílico, éter isopropílico, octano, metiletilcetona y el propionitrilo.

La temperatura a la que se conduce la reacción puede variar entre amplios límites. Más particularmente, se opera a temperaturas moderadas inferiores a 200°C. Preferentemente se opera entre 20 y 125°C.

Los generadores de ácido cianhídrico que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención son por ejemplo las cianhidrinas y los cianuros.

El ácido cianhídrico se utiliza en forma gaseosa o lí

quida o en un disolvente miscible y no miscible o incluso en solución en la olefina a hidrocianar.

Una manera práctica de realizar el procedimiento de la invención consiste en cargar en un reactor conveniente después de haberle purgado con ayuda de un gas inerte (nitrógeno, argón) ya sea la solución acuosa catalítica preferentemente formada o bien los diversos componentes: fosfina en solución en agua, el compuesto del metal de transición, con eventualmente el reductor, el modificador del pH y el disolvente orgánico. Se carga el compuesto orgánico insaturado. Se lleva el reactor a la temperatura de reacción antes o después de la introducción del ácido cianhídrico que a su vez puede introducirse antes, después o simultáneamente al compuesto no saturado.

Después de la detención de la reacción, se enfría la temperatura ambiente. El contenido del reactor es trasegado y basta a continuación aislar el producto de la reacción procediendo a una decantación y eventualmente a una extracción con ayuda de un disolvente conveniente tal como por ejemplo los disolventes no miscibles citados.

La solución acuosa residual puede ser reciclada en el reactor para catalizar una nueva operación de hidrocianación. El procedimiento de la invención conviene en particular para una puesta en práctica continua. La solución acuosa puede igualmente permanecer en el reactor, siendo entonces trasegados los productos orgánicos.

Se ha comprobado que el empleo como sistema catalítico de una solución acuosa de fosfina de fórmula I que contiene un compuesto de un metal de transición permite obtener rendimientos en nitrilo que sobrepasan los 80 % con respecto al ácido cianhídrico desaparecido.

Se comprueba también que la selectividad de la reacción expresada por el porcentaje de dinitrilo lineal contenido en los compuestos formados a partir de compuestos insaturados lineales como el penteno-3 nitrilo alcanza el 92 %.

5 Se comprueba además que la velocidad de reacción es grande.

Otra ventaja importante del procedimiento según la invención radica en que los productos de hidrocianación son fácilmente separables del medio reaccional y en virtud de que la solución catalítica puede ser reciclada tal cual para catalizar otra reacción de hidrocianación. En efecto, los productos de hidrocianación son simplemente decantados o extraídos al final de la reacción como se ha visto más arriba. Además se puede re-  
10 ciclizar la fase acuosa que contiene el compuesto del metal de transición sin observar pérdida de constituyente de la parte del sistema catalítico y por consiguiente sin observar pérdida de la actividad.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin, sin embargo, limitarla.

20 Ejemplo 1

A) Preparación de la sal de sodio de la tri (metasul-  
dofenil)fosfina.

En un matraz de 2 litros equipado de un sistema de agitación central, de un termómetro, de un refrigerante ascen-  
25 dente y enfriado exteriormente por una mezcla de carbo-hielo y de acetona, se carga un litro de oleo al 20 % en peso de anhídrido sulfúrico y después se purga el matraz con ayuda de argón. La agitación es puesta en marcha y se introduce a continuación en 11 mn 100 g de trifenilfosfina manteniendo la temperatura  
30 por debajo de 14°C. Una vez concluida la adición, se continúa

la agitación del medio a la temperatura ambiente entre 20 y 26<sup>o</sup> C durante 62 horas. La masa reaccional es vertida con precaución en un matraz de 10 litros que contiene 2 litros de agua y 4 kg de hielo. Esta solución es neutralizada a 50<sup>o</sup> C por 6,2 kg de barita octahidratada añadida con 4 litros de agua. El precipitado se filtra, se lava con 4 litros de agua. Los filtrados y las aguas de lavado se reúnen y se concentran en seco, siendo secado el producto blanco A obtenido con 0,1 mm de mercurio, y pesa 158 g. Se disuelven 141 g de este producto en 2 litros de agua y después se hace pasar la solución obtenida sobre una columna que contiene 1 litro de resina ácida gran intercambiadora de iones (ácido sulfónico) conocida bajo la denominación comercial Amberlite IR-1204, se lava la resina con agua, la solución es concentrada a 500 cm<sup>3</sup> y neutralizada con 58 cm<sup>3</sup> de una solución de sosa 10 N. La solución es concentrada en seco, el sólido es lavado con 1 litro de metanol frío y después en caliente con 300 cm<sup>3</sup> de metanol durante 1 hora a reflujo. Después de la filtración y secado, se obtiene 53,2 g de producto blanco B.

Los resultados del estudio de este sólido B por análisis centesimal (determinación de las proporciones en C, H, S, P), por espectroscopia infrarroja, por resonancia magnética nuclear del hidrógeno y del fósforo y por dosificado químico del fósforo trivalente y de los grupos sulfonatos por intercambio de iones, indican que se trata de una mezcla de sales trisódicas de la tri(metalsulfofenil) fosfina 85 % y del óxido de tri(metalsulfofenil) fosfina 15 %.

El producto A es la sal de bario del producto B.

La composición de la mezcla de sales es variable con la temperatura y la duración de la reacción de sulfonación. Operando la adición de la trifenil fosfina a una temperatura de

30°C aproximadamente y después continuando agitando el medio a esta temperatura durante una veintena de horas, se aísla una mezcla que contiene 80 % en peso de sal de la solución de la tri(metalsulfofenil)fosfina. Operando a 40°C, durante 24 horas, la mezcla de sales obtenida titula 60 % en peso de sal de sodio de la tri(metasulfofenil)fosfina. En estos dos últimos casos, las sales de sodio son aisladas por hidrólisis de la masa reaccional y después neutralización con sosa, siendo separado el sulfato de sodio menos soluble en agua, en parte por filtración y después completamente tratando los residuos de filtrado por metanol.

El efluente de la columna de resina contiene la forma ácida de la fosfina sulfonada. La preparación de las diferentes sales puede efectuarse por neutralización con la base que contiene el catión o por una sal de ácido poco volátil.

B) Preparación de una solución acuosa de catalizador.

En un matraz de 10 cm<sup>3</sup> purgado al argón se carga:

2,56 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfina que titula 85 % en peso de sal pura,

0,178 g de cloruro de níquel hexahidratado,

3 cm<sup>3</sup> de agua.

A esta solución se añade 1 cm<sup>3</sup> de agua que contiene 0,056 gramos de boro-hidruro de sodio. Se obtiene una solución de color rojo oscuro. El matraz se cierra con ayuda de un tapón de caucho a través del cual pueden efectuarse extracciones con jeringa.

C) Hidrocianación del penteno-3 nitrilo.

En un tubo de vidrio (en los ejemplos siguientes el tubo de vidrio será anotado "tubo (ex. 1)), de 10 cm<sup>3</sup> en atmósfera de argón enroscado por un tapón de baquelita con pastilla

y caucho que permiten inyecciones de líquidos con jeringa y provisto de una barra magnética en rotación, se introduce sucesivamente:

5                    1 cm<sup>3</sup> de la solución acuosa de catalizador del párrafo B,

25 microlitros de una solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/litros en etanol (solución S).

10                   El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Se carga inmediatamente 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo, se observa 2 fases: una fase acuosa más densa que contiene el catalizador y una fase orgánica sobrenadante en la que las apariciones de adiponitrilo (ADN) y de metilglutarcitrilo (MGN) se comprueban por dosificación cromatográfica sobre tomas o muestras. Durante el ensayo se añade ácido cianhídrico (solución S). El cuadro siguiente indica las condiciones de estas adiciones y los resultados, siendo tomado el instante de la carga de penteno-3 nitrilo como comienzo de reacción.

15

20

Tiempo de reacción en mn	Adición de solución S en microlitros	Dosificación de dinitrilos en la fase sobrenadante	
		ADN g/l	MGN g/l
0	-	0	0
3	-	4,3	0,7
10		26	4,2
15		43	10
16	25	-	
25		65	24
26	25	-	

25

30

Continuación

Tiempo de reac- ción	Adición de solu- ción S en micro- litros	Dosificación de dinitri- los en la fase sobrena- dante	
		ADN g/l	MGN g/l
35		92	36
36	25	-	
45		132	56

La fase sobrenadante contiene la mayor parte de los dinitrilos formados, y no contiene catalizador.

Ejemplo 2

En un tubo (ex. 1) se carga:

0,357 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfina que titula 62 % en peso de sal pura,

1 cm<sup>3</sup> de agua,

0,02 g de sulfato de níquel heptahidratado,

0,0076 g de borohidruro de sodio,

1 cm<sup>3</sup> de estireno,

0,5 cm<sup>3</sup> de etanol,

16 microlitros de una solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en el etanol.

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Después de 1 h 30 mn de reacción, la fase sobrenadante contiene con respecto al estireno 1,5 % de fe nil-2 propionitrilo. Se añade entonces 16 microlitros de la so lución de ácido cianhídrico y después 15 mn después 50 microli tros. Una hora y 45 mn después de esta adición, la fase sobre- nadante contiene con respecto al estireno 5 % de fenil 2 propio

nitrilo dosificado por cromatografía en fase vapor.

Ejemplo 3

Según el ejemplo 2 se sustituye el estireno por hexe-  
no-1 y se efectúa la hidrocianación en las mismas condiciones.  
5 La fase sobrenadante contiene al final de la operación 3,3 % de  
mononitrilos saturados con 7 átomos de carbono.

Ejemplo 4

En un autoclave de 12,5 cm<sup>3</sup> recorrido por una corriente  
de argón se carga:

10 0,357 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfi-  
na que titula al 62 % en peso de sal,  
0,024 g de sulfato de níquel heptahidratado,  
0,0076 g de borohidruro de sodio,  
0,5 cm<sup>3</sup> de etanol.

15 El autoclave es enfriado a -50°C, se introduce 2,5 cm<sup>3</sup>  
de butadieno líquido y después 100 microlitros de una solución  
de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en etanol. El autoclave se  
cierra y se calienta a 80°C y se coloca sobre un agitador de sa-  
cudidas durante 4 horas. Después del enfriamiento y degasifica-  
do del butadieno, se recoge un medio reaccional en dos fases,  
20 se extrae por 2 veces 5 cm<sup>3</sup> de éter; una gran parte del éter es  
destilada. Mediante dosificado cromatográfico se comprueba que  
el ácido cianhídrico ha sido transformado cuantitativamente en  
nitrilos etilénicos de los que el 81 % es penteno-3 nitrilo.  
25 Trazas de nitrilo insaturado de 9 átomos de carbono son puestas  
en evidencia.

Ejemplos 5, 6, 7 y 8

A) Preparación de una solución acuosa de catalizador.

Solución A

30 Según el procedimiento del ejemplo 1 se prepara una

solución que contiene:

5  $\text{cm}^3$  de agua,

5 milimoles de sal sódica de la tri(metasulfofenil)-  
fosfina bruta que titula el 85 % del peso de fosfina pura,

5 1,25 milimoles de cloruro de níquel hexahidratado,

2,5 milimoles de borohidruro de sodio.

B) Hidrocianación de penteno-3 nitrilo a temperatura ambiente.

#### Ejemplo 5

10 En un tubo (ex. 1) se carga 1  $\text{cm}^3$  de solución A, 0,5  
 $\text{cm}^3$  de agua y 0,5  $\text{cm}^3$  de penteno-3 nitrilo y después 15 micro-  
litros de una solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en  
etanol. Después de 80 mn de reacción, la solución sobrenadan-  
te contiene 8,3 g/l de adiponitrilo y 0,7 g/l de metilglutaro-  
nitrilo. Después de 255 mn contiene 18 g/l de adiponitrilo y  
15 1,7 g/l de metilglutaronitrilo. La relación  
$$\frac{\text{adiponitrilo}}{\text{metilglutaronitrilo}}$$
 es superior a 10.

#### Ejemplos 6, 7 y 8

20 En tres tubos diferentes y según el ejemplo 5, se  
sustituye 0,5  $\text{cm}^3$  de agua por:

0,5  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico a 1 mol/l (ejemplo 6),

0,5  $\text{cm}^3$  de una solución que contiene 0,25 moles/l de  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y 0,25 moles/l de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (ejemplo 7),

25 0,5  $\text{cm}^3$  de una solución de carbonato de Na a 2 moles/  
l (ejemplo 8) y se añade las mismas cantidades de solución ca-  
talítica y de reactivos.

Después de 70 horas de reacción las soluciones sobre-  
nadantes son dosificadas; contienen:

	<u>Adiponitrilo</u>	<u>Metilglutaronitrilo</u>
Ejemplo 6:	7,4 g/l	1,6 g/l
Ejemplo 7:	30,4 g/l	8,6 g/l
Ejemplo 8:	11,8 g/l	9,6 g/l

5 Ejemplo 9

Una solución acuosa de catalizador es preparada según el ejemplo 1.

En un tubo (ex. 1) se carga:

1 cm<sup>3</sup> de solución catalítica,

10 0,5 cm<sup>3</sup> de una solución que procede de la mezcla volumen a volumen de una solución a 4,5 moles/l de ácido fosforoso y de una solución a 3 moles/l de sosa,

25 microlitros de una solución alcohólica de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l.

15 El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Desde el momento mismo que la temperatura del tubo alcanza 80°C, se añade 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo. Después de 2 mn de reacción, la solución sobrenadante contiene 14,4 g/l de adiponitrilo y 1,15 g/l de metilglutaronitrilo.  
20 Después de 8 mn de reacción, la solución sobrenadante contiene 21,8 g de adiponitrilo y 2 g de metilglutaronitrilo. Manteniendo la temperatura a 80°C se añade de nuevo en varias veces 250 microlitros de la solución de ácido cianhídrico y 0,2 g de borohidruro de sodio. Después de 8 horas de reacción, la  
25 solución sobrenadante contiene 312 g/l de adiponitrilo y 160 g/l de metilglutaronitrilo.

Ejemplo 10

30 En un tubo (ex. 1) se carga: 0,49 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfina que titula al 85 % en peso de sal pura, 1 cm<sup>3</sup> de agua, 0,073 g de cloruro de níquel hexahidratado

y 0,010 g de cinc en polvo.

5 El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C (tiempo cero). Desde el momento mismo que la temperatura del tubo alcanza 80°C se añade 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo. Después de 20 mn a 80°C, se añade a continuación 2 veces 30 microlitros de una solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en el metanol al cabo de los tiempos de reacciones siguientes: 35 mn, 175 mn y después 120 microlitros al cabo de 230 mn. Al cabo de 235 mn, la solución sobrenadante  
10 contiene 8,5 % de adiponitrilo y 8,1 % de metilglutaronitrilo.

#### Ejemplo 11

En un tubo (ex. 1) se carga:

0,49 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfina que titula al 85 % en peso de sal pura,  
15 1 cm<sup>3</sup> de agua,  
0,073 g de cloruro de níquel hexahidratado,  
0,010 g de magnesio en polvo.

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Desde el momento mismo que la temperatura del tubo alcanza 80°C, se añade 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo. Después de 20 mn de reacción, la solución sobrenadante no contiene dinitrilo. A continuación se añade ácido cianhídrico según el procedimiento del ejemplo 9. Después de 235 mn, la solución sobrenadante contiene 2,3 % de adiponitrilo y 2,7 % de metilglutaronitrilo.  
25

#### Ejemplo 12

Preparación de un complejo A de níquel soluble en agua.

30 En un tubo de Schlenke de 50 cm<sup>3</sup> se carga bajo atmósfera de argón:

0,375 g de bis(ciclooctadieno 1,5)níquel,

5 cm<sup>3</sup> de etanol.

En un Erlen recorrido por una corriente de argón se carga 3,30 g de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina de pureza superior a 95 %, 5

17 cm<sup>3</sup> de agua,

25 cm<sup>3</sup> de etanol.

Se cuele el contenido del Erlen en el tubo de Schlenk, desarrollándose una coloración roja, se agita durante 2 horas. Al día siguiente (15 horas después) se calienta a ebullición y se concentra la solución muy coloreada en seco y se seca en vacío de 0,1 mm de mercurio durante 4 horas. 10

El peso del producto obtenido es de 3,35 g y este producto es el tetrakis (sal trisódica de la tri(metasulfofenil)-fosfina)níquel cero (análisis centesimales; dosificación al yodo; se comprueba un primer viraje que corresponde a una oxidación del níquel (desaparición de la coloración), un segundo viraje que corresponde a la oxidación de la fosfina; después de la neutralización del ácido yodhídrico formado durante la oxidación de la fosfina, se comprueba en medio básico la precipitación del hidróxido del níquel; el estudio por RMN (fosforo 31) de soluciones hidroalcohólicas a -40°C permite poner en evidencia que la fosfina esté en gran parte complejada. 15 20

El estudio RMN (fósforo 31) de solución acuosa de cloruro de níquel y de fosfina (con una relación fosfina/níquel de 6) y de borohidruro de sodio (con una relación boro/níquel de 2), a temperatura ambiente permite poner en evidencia un intercambio rápido de ligando. Por enfriamiento a -40°C después de haber añadido alcohol etílico, el intercambio de fosfina es lento; se observa 2 fosfinas libres para 4 fosfinas compleja- 25 30

das.

- Hidrocianación del penteno-3 nitrilo.

En un tubo (ex. 1) se carga:

1 cm<sup>3</sup> de agua,

5 0,276 g del complejo A.

Se obtiene una solución roja intensa limpia. Se carga 16 microlitros de la solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en etanol y después 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo. Después de 4 horas de reacción a temperatura ambiente a 24°C, la solución sobrenadante contiene 6,8 g/l de adiponitrilo y 1,2 g/l de metilglutaronitrilo.

10

- Preparación de la sal trisódica de la tri(metasulfonil)fosfina de pureza superior a 95 %.

15

Para la preparación del complejo, es deseable preparar una fosfina pura.

Se opera con las mismas cargas que el ejemplo 1 (A) pero efectuando la sulfonación a una temperatura comprendida entre 18 y 20°C durante 48 horas. La masa reaccional es a continuación hidrolizada en 4 kg de hielo.

20

La solución es llevada a un pH = 7 por 3,98 litros de sosa 10 N.

25

Se obtiene entonces 7,5 litros de solución homogénea. La mayor parte del sulfato de sosa es eliminada por adición de 3 litros de metanol. El filtrado concentrado en seco contiene las fosfinas y sulfato de sosa (este producto bruto puede ser enviado directamente a una solución acuosa para efectuar reacciones de hidrocianación).

30

El producto bruto es lavado con 1 litro de metanol; el filtrado concentrado en seco conduce a un primer chorro de 63,4 g que contiene una mezcla de fosfinas di y trisulfonadas.

5 El insoluble es tratado en caliente por cuatro veces 2,2 litros de metanol al 10 % de agua, este nuevo filtrado concentrado en seco conduce a un segundo chorro de 136,9 g. Se toma 134 g de este segundo chorro que se dispersa en 140 cm<sup>3</sup> de agua destilada, después de la agitación el filtrado es echado en 900 cm<sup>3</sup> de acetona, el precipitado es filtrado, secado en estufa a 80°C a peso constante - peso: 58 g.

10 El producto es la sal trisódica de la tri(metasulfofenil)fosfina a más del 95 % de pureza. La adición de una solución de yodo a una solución acuosa de esta fosfina libera cuantitativamente la sal trisódica del óxido de la tri(metasulfofenil)fosfina y del ácido yodhídrico.

#### Ejemplo 13

15 En un tubo (ex. 1) se carga:  
1 cm<sup>3</sup> de agua y 0,25 cm<sup>3</sup> de etanol,  
0,4 milimoles de sal trisódica de la tri(sulfofenil)-fosfina a más de 95 % de pureza (ejemplo 12).  
0,1 milimoles de bis(ciclooctadieno 1,5) níquel.  
Se calienta a 80°C durante media hora. Se comprueba  
20 la aparición de una coloración roja intensa. Después del enfriamiento se carga 16 microlitros de la solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en etanol y después 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo. El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C, después de 30 mn de reacción la fase sobrenadante contiene 4,5 g/l de adiponitrilo y 2,6 g/l de metilglutaronitrilo.  
25

#### Ejemplo 14

Una solución acuosa de catalizador es preparada según el ejemplo 1.

30 En un tubo (ex. 1) se carga:

1 cm<sup>3</sup> de solución acuosa de catalizador,  
0,5 cm<sup>3</sup> de benceno,

25 microlitros de una solución de ácido cianhídrico  
a 9,3 moles/l en el etanol,

5 0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo.

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Después de 1 hora de reacción la solución sobrenadante contiene 31 g/l de adiponitrilo y 20 g/l de metilglutaronitrilo.

10 Ejemplo 15

-Preparación de la sal disódica de la di(metasulfonil)fenilfosfina y de la sal trisódica de la tri(metasulfonil)fosfina a 95 % de pureza.

15 Estas dos fenilfosfinas sulfonadas son aisladas por separado después de la reacción siguiente:

En un matraz de 0,5 litros, equipado de un sistema de agitación central, de un termómetro, de un refrigerante ascendente y enfriado exteriormente por un baño de agua helada, se cargan 100 cm<sup>3</sup> de oleo al 20 % en peso de anhídrido sulfúrico y después se purga el matraz con argón. La agitación es puesta en marcha, y se introduce a continuación progresivamente 10 g de trifenilfosfina manteniendo durante la operación la temperatura reaccional a 25°C. Se continúa la agitación a esta temperatura durante 17 horas. La masa reaccional es a continuación introducida en un recipiente que contiene 1000 g de hielo y después neutralizada con ayuda de 400 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de NaOH 10N.

30 Las sales que han precipitado se filtran, y después se secan hasta peso constante. El sólido resultante, que pesa 18 g, se introduce en 65 cm<sup>3</sup> de agua que se lleva a ebullición;

se separa por filtración caliente las partículas insolubles y el filtrado es puesto a enfriar a 20°C. El sólido que ha precipitado se separa por filtración, se lava con 10 cm<sup>3</sup> de agua fría y después se seca a 25°C, bajo 0,1 mm de Hg, durante 30 horas.

5 Se recupera así 8 g de sal disódica de di(sulfofenil)fosfina pura. Los análisis efectuados para identificar este producto son en particular: análisis centesimales; espectroscopia infrarroja; resonancia magnética nuclear; dosificación del fósforo trivalente por yodometría.

10 El filtrado de la masa reaccional después de la neutralización con ayuda de sosa se evapora en seco por calentamiento a presión reducida. El sólido obtenido es tomado con 2000 cm<sup>3</sup> de etanol absoluto llevados a 80°C; se separa por filtración caliente las partículas insolubles y el filtrado es concentrado por evaporación a un volumen de 15 cm<sup>3</sup>. Se añaden 200 cm<sup>3</sup> de etano absoluto frío; el precipitado formado es filtrado, lavado en etanol y después secado a 25°C, bajo 0,1 mm de Hg, durante 15 30 horas. Se recupera así 6,8 g de sal trisódica de tri(sulfofenil)fosfina, que titula al 95 % en peso de sal pura; el resto está constituido por sal de sodio del óxido de tri(sulfofenil)- 20 fosfina.

-Hidrocianación del penteno-3 nitrilo.

En un tubo (ex. 1) se carga:

25 0,220 g de la sal disódica de la di(metasulfofenil)-fenilfosfina,

1 cm<sup>3</sup> de agua,

0,024 g de sulfato de níquel heptahidratado,

0,0076 g de borohidruro de sodio,

30 16 microlitros de una solución de ácido cianhídrico a 9,3 moles/l en etanol,

0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo.

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Después de 2 horas de reacción se introduce 100 microlitros de la solución de ácido cianhídrico 2 h  
5 15 mn después de esta nueva adición, la solución sobrenadante contiene 30 g/l de adiponitrilo y 11 g/l de metilglutaronitrilo.

Ejemplo 16

- Preparación de la sal de sodio en la mono(metasulfofenil)difenilfosfina.

10 Esta fosfina se prepara según el método operatorio de S. AHLAND, J. CHATT, N.R. DAVIES, A.A. WILLIAMS Journal Chemical Society 276-288 (1958).

- Hidrocianación del penteno-3 nitrilo.

15 Se procede como en el ejemplo anterior sustituyendo la sal disódica de la tri(metasulfofenil)fenilfosfina por 0,180 g de la sal de sodio de la mono(metasulfofenil)difenilfosfina.

Después de 1 hora de reacción a 80°C la solución sobrenadante contiene 15 g/l de adiponitrilo y 4 g/l de metilglutaronitrilo.

20 Ejemplo 17

En un tubo (ex. 1) se carga:

0,4 milimoles de sal trisódica de la tri(sulfofenil)-  
fosfina a 85 % de pureza,

1 cm<sup>3</sup> de agua,

25 0,1 milimoles de acetato de paladio,

16 microlitros de la solución de ácido cianhídrico a  
9,3 moles/l en el etanol,

0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo.

30 El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Después de 55 mn de reacción, la so-

lución sobrenadante contiene 3,3 g/l de adiponitrilo y 5,9 g/l de metilglutaronitrilo.

Ejemplos 18 y 19

5 Efectuando las mismas cargas que en el ejemplo anterior pero sustituyendo el acetato de paladio por 0,1 milimoles de sulfato ferreo heptahidratado seguido de 0,2 milimoles de borohidru- ro de sodio (ejemplo 18) ó por 0,1 milimoles de cloruro de cobalto hexahidratado seguido de 0,2 milimoles de borohidru- ro de sodio (ejemplo 19).

10 Después de 15 horas de reacción a 80°C, la solución sobrenadante contiene:

Ejemplo 18: 3,1 g/l de adiponitrilo y 1,9 g/l de metilglutaronitrilo.

15 Ejemplo 19: trazas de adiponitrilo y de metilglutaronitrilo.

Ejemplo 20

En un tubo (ex. 1) se carga:

20 0,366 g de sal de bario de la tri(metasulfofenil)fosfina al 85 % de pureza preparada en el ejemplo 1,  
1 cm<sup>3</sup> de agua,  
0,029 g de nitrato de níquel hexahidratado,  
0,0076 g de borohidru- ro de sodio,  
0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo,  
66 microlitros de la solución de ácido cianhídrico a  
25 9,3 moles/l en el etanol.

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya temperatura es mantenida a 80°C. Después de 5 horas de reacción la fase sobrenadante contiene 40 g/l de adiponitrilo y 18 g/l de metilglutaronitrilo.

Ejemplo 21

En un tubo (ex. 1) se carga:

0,350 g de sal sódica de la tri(metasulfofenil)fosfi-  
na que titula al 85 % en peso de sal pura,

5

1 cm<sup>3</sup> de agua,

0,024 g de cloruro de níquel hexahidratado,

0,010 g de borohidruro de sodio,

14 microlitros de cianhidrina de la acetona,

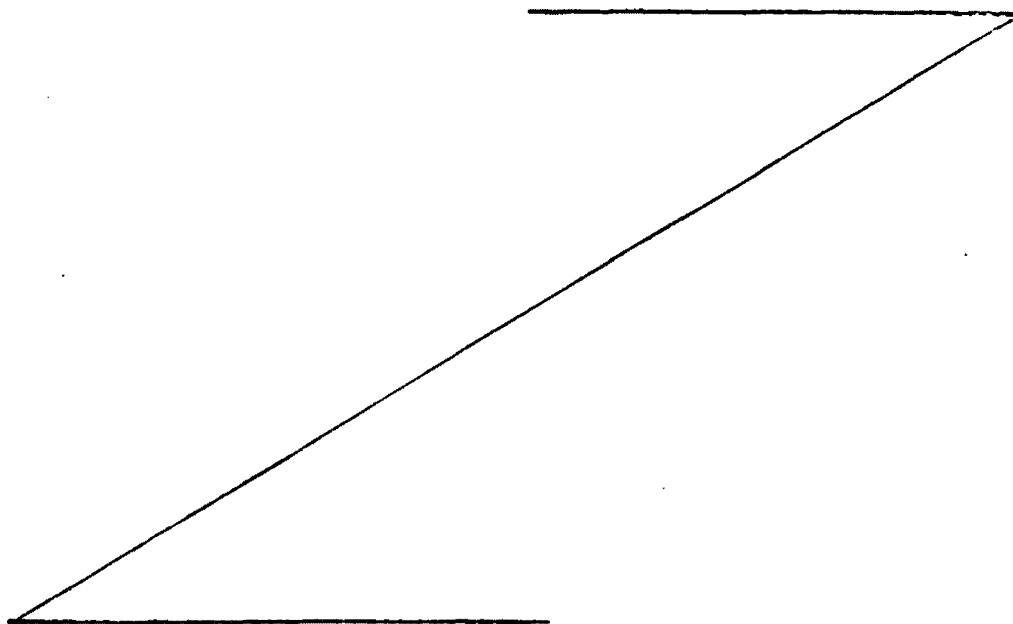
0,5 cm<sup>3</sup> de penteno-3 nitrilo.

10

El tubo se sumerge en un baño de aceite cuya tempera-  
tura es mantenida a 80°C. Después de una hora de reacción la  
solución sobrenadante contiene 40 g/l de adiponitrilo y 20 g/l  
de metilglutaronitrilo.

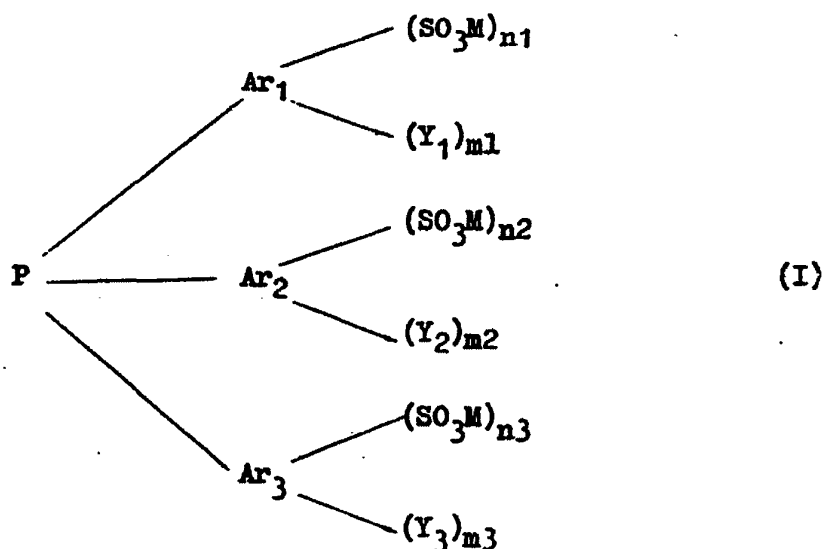
15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su  
principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento de hidrocianación de compuestos orgánicos insaturados que comprenden al menos un doble enlace etilénico, caracterizado porque comprende hacer reaccionar el compuesto insaturado con un compuesto elegido entre el grupo que comprende el ácido cianhídrico y los compuestos generadores del ácido cianhídrico, en presencia de una solución acuosa de al menos una fosfina que responde a la fórmula general siguiente:



en la que Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> y Ar<sub>3</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos arilos; Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos elegidos entre el grupo que comprende: los radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, los radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, los átomos de halógeno: CN, NO<sub>2</sub>, y OH; NR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ó R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; M es un resto catiónico, de origen mineral u orgánico, elegido de modo que el compuesto I sea soluble en agua en el grupo que comprende: H<sup>+</sup>, los cationes

derivados de los metales alcalinos o alcalino-térreos, y  $\text{NH}_4^+$ ; N ( $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ )<sup>+</sup> ó  $\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$  y  $\text{R}_6$ , idénticos o diferentes, se eligen entre el grupo que comprende los radicales alquilo que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono e hidrógeno; los otros cationes derivados de los metales cuyas sales del ácido benceno sulfónico son solubles en agua;  $m_1, m_2, m_3$  son números enteros, idénticos o diferentes, comprendidos entre 0 y 5;  $n_1, n_2, n_3$  son números enteros, idénticos o diferentes, comprendidos entre 0 y 3, siendo al menos uno de ellos superior o igual a 1; y porque la solución acuosa de fosfina contiene un compuesto de un metal de transición.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula anterior:  $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2$  y  $\text{Ar}_3$  son grupos fenilos;  $\text{Y}_1, \text{Y}_2$  e  $\text{Y}_3$  representan grupos elegidos entre: los radicales alquilo que tienen de 1 a 2 átomos de carbono; los radicales alcoxi que tienen de 1 a 2 átomos de carbono, y Cl; M representa un catión elegido entre el grupo que comprende:  $\text{H}^+$ , los cationes derivados de Na, K, Ca, Ba,  $\text{NH}_4^+$ , y los cationes tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio;  $m_1, m_2$  y  $m_3$  son números enteros comprendidos entre 0 y 3.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la fosfina de fórmula I es la sal de sodio, de potasio, de calcio, bario, amonio, tetrametilamonio o tetraetilamonio de la (sulfofenil)difenil fosfina o su forma ácida.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la fosfina de fórmula I es la sal de sodio, potasio, calcio, bario, amonio, tetrametilamonio o tetraetilamonio de la di(sulfofenil) fenil fosfina o su forma ácida.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la fosfina de fórmula I es la sal de sodio, pota-

sio, calcio, bario, amonio, tetrametilamonio o tetraetilamonio de la tri(sulfofenil)fosfina o su forma ácida.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza una mezcla de las sales de sodio, potasio, calcio, bario, amonio, tetrametilamonio o tetraetilamonio o de sus formas ácidas de la (sulfofenil) difenil fosfina, de la di(sulfofenil) fenil fosfina y de la tri(sulfofenil) fosfina.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2, 3, 4, 5 y 6, caracterizado porque los grupos sulfo de la fosfina están en meta.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal de transición se elige entre el grupo que comprende el níquel, paladio y hierro.

15 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal de transición es el níquel.

20 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto del níquel ajustado con la solución acuosa de fosfina se elige entre el grupo que comprende: el tetracianoniquelato de potasio, el bis(acrilonitrilo)níquel cero, el bis(ciclooctadieno 1,5)<sub>2</sub> níquel, y el tetrakis (trifenilfosfina)níquel cero.

25 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto del níquel ajustado con la solución acuosa de fosfina se elige entre el grupo que comprende los acetato, carboxilato, carbonato, bicarbonato, borato, bromuro, cloruro, citrato, tiocianato, cianuro, formiato, hidróxido, hidrofosfito, fosfito, fosfato, yoduro, nitrato, sulfato, sulfito, aril y alquil sulfonato de níquel.

30 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicación 11, ca-

racterizado porque se introduce además en la solución acuosa de fosfina y de compuesto del níquel, un reductor del níquel.

5 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el reductor se elige entre el grupo que comprenden de  $BH_4Na$ ,  $BH_4K$ , polvo de cinc, magnesio y los borohidruros solubles en agua.

10 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque el número de átomos gramo de metal Ni elemental por litro de solución reaccional está comprendido entre  $10^{-4}$  y 1 aproximadamente.

15 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el número de átomos gramo por litro está comprendido entre 0,005 y 0,5, aproximadamente.

15 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el número de moles de fosfina referido a un átomo gramo de Ni está comprendido entre 0,5 y 2000 aproximadamente.

20 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el número de moles de fosfina referido al átomo de Ni está comprendido entre 2 y 300 aproximadamente.

18<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera a un pH inferior a 12.

25 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade además a la solución acuosa un modificador de pH.

30 20<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade además a la solución acuosa un disolvente no miscible en agua.

21<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade además a la solución

acuosa un disolvente miscible en agua.

5 22<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente no miscible se elige entre el grupo que comprende el benceno, benzonitrilo, acetofenona, éter etílico, éter propílico, éter isopropílico, octano, metiletilcetona y propionitrilo.

10 23<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente miscible en agua se elige entre el grupo que comprende alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico, acetona, acetonitrilo, éter metílico del dietileno glicol y el dimetoxietano.

15 24<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera a una temperatura inferior a 200°C.

20 25<sup>a</sup>.- Procedimiento de hidrocianación de compuestos orgánicos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

27 ENE. 1970