

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	11	NUMERO	10 AI
	21	469.827	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		25-4-1978	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
22806 A/77	26-4-77	ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DINITRILOS Y SUS DERIVADOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
PALERMO (Italia), Via M. Stabile, 216		
72 INVENTOR (ES)		
Maurizio BRUNELLI, Edoardo PLATONE, Aldo PREVEDELLO		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dinitrilos y sus derivados.

Son ya conocidos en la literatura varios procedimientos para la síntesis de dinitrilos, por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos a través de la formación de sales de amonio y sucesiva deshidratación, de diamidas por deshidratación, de nitrilos insaturados por hidrocianación, por reacción entre dihalogenuros y cianuros, por dimerización reductiva de acrilonitrilo u otros nitrilos α, β insaturados, por reacción de nitrilos con ω -bromo nitrilos.

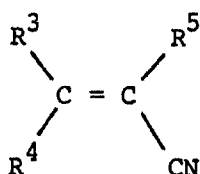
Es sabido, por otra parte, que pueden sumarse a los nitrilos α, β insaturados los nitrilos denominados "seudoácidos", tales como bencil cianuro, α -fenil propionitrilo, malononitrilo. Mc Rae y Baunard describen, además, la síntesis de dinitrilos haciendo reaccionar un nitrilo α, β insaturado con potasio cianuro.

La finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la síntesis de dinitrilos que permita obtener, con rendimiento y selectividad elevados, dinitrilos diversamente sustituidos. Dicho procedimiento consiste en hacer reaccionar nitrilos α, β saturados de la siguiente fórmula estructural



donde R^1 y R^2 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático, saturado o

insaturado, con un nitrilo α, β insaturado de la siguiente fórmula estructural

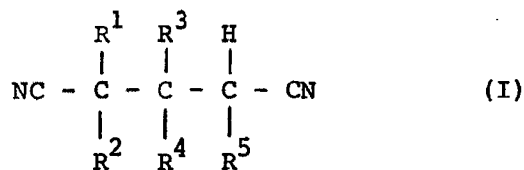


5

donde R^3 y R^4 pueden ser radicales alifáticos o cicloalifáticos y R^5 es hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático o aromático.

El dinitrilo resultante deriva de la adición del nitrilo α, β saturado al doble enlace del nitrilo α, β insaturado y presenta, por tanto, la siguiente fórmula estructural

10



15 donde R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 tienen el significado arriba indicado.

Los nitrilos α, β saturados pueden ser, por ejemplo: acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, valerionitrilo y, en general, los nitrilos de ácidos alifáticos carboxílicos saturados o insaturados lineales o ramificados, ciclohexanarbonitrilo, ciclopentanarbonitrilo, ciclohexanacetnitrilo, ciclopropanarbonitrilo, 3-ciclopentanacetnitrilo, 3-ciclopentanpropionitrilo, 2-metil ciclohexanacetnitrilo, 2-metil ciclopentanacetnitrilo, 3-fenil propionitrilo, etc.

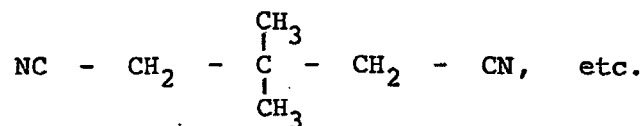
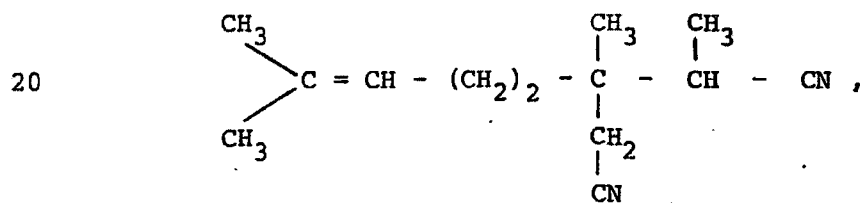
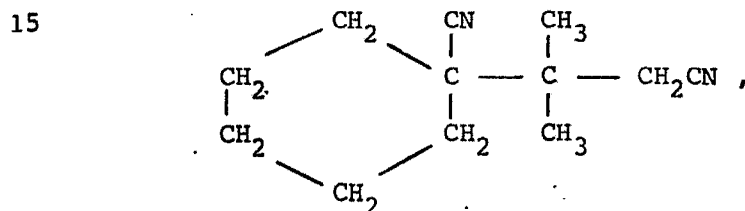
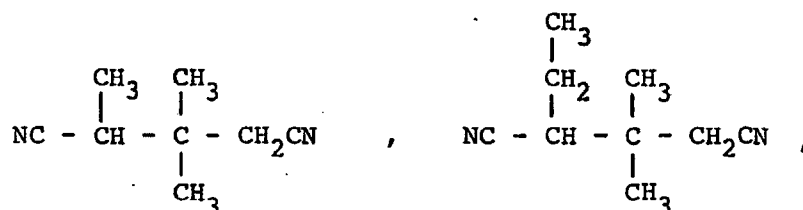
20

25

Los nitrilos α, β insaturados pueden ser, por ejemplo: 3,3-dimetil acrilonitrilo, 3,3-dietil acrilonitrilo,

2,3,3-trimetil acrilonitrilo, 1-ciclohexencarbonitrilo,
1-ciclopentencarbonitrilo, 3-metil cinamonitrilo,
2,3-dimetil cinamonitrilo, 3,7-dimetil 2,6-octadienonitrilo
(geranonitrilo), ciclogeranonitrilo, etc.

5 Por consiguiente, combinando de varios modos los
nitrilos α, β saturados con los nitrilos α, β insatura-
dos, se obtienen varios dinitrilos, útiles sobre todo,
después de la hidrogenación a diamina, para la síntesis de
poliamidas amorfas. Algunos dinitrilos, obtenibles según el
10 procedimiento de la presente invención, son los siguientes:



25 de los cuales sólo el último compuesto es conocido en la
literatura.

La reacción consiste en poner el nitrilo α, β saturado en presencia de una base fuerte, y después en adicionar a la mezcla así obtenida el nitrilo α, β insaturado. Al cabo de pocos minutos después de finalizada la adición del nitrilo α, β insaturado, se bloquea la reacción con cloruro amónico.

El dinitrilo así formado es separado según técnicas convencionales, tales como por ejemplo, después de haberse evaporado el disolvente, mediante la adición de agua y la extracción con un disolvente inmiscible con la misma. El dinitrilo así extraído puede eventualmente ser purificado por destilación a presión reducida.

En lo que respecta a la estequiometría de la reacción, los nitrilos α, β saturados e insaturados pueden emplearse en cantidades equimolares. Los dos reactivos pueden emplearse puros o diluidos con un disolvente inerte, tal como éter etílico, tetrahidrofurano o disolventes hidrocarbúricos. Las bases fuertes que pueden emplearse son las amidas de metales alcalinos, tales como sodio amida, potasio amida o litio amida; los hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como sodio hidruro, litio hidruro, potasio hidruro, calcio hidruro, etc.; los metales alquilos, tales como litio n-butilo, litio isopropilo, etc.

Las bases fuertes arriba citadas deben hallarse en cantidad al menos estequiométrica respecto a los nitrilos α, β saturados e insaturados y, por consiguiente, suelen hallarse normalmente en el intervalo de 1 ÷ 5 moles de base por mol de nitrilo saturado, preferiblemente de 1 ÷ 1,8 moles por

mol de nitrilo saturado. Evidentemente puede utilizarse una relación inferior a la estequiométrica, pero en tal caso, además de obtenerse un rendimiento inferior, se produce también una merma de selectividad debido a la formación de productos no deseados.

Cabe destacar que las bases fuertes que se emplean pueden ser preformadas o formadas "in situ" (por ejemplo puede obtenerse sodio amida mezclando sodio metálico con amoníaco en presencia de adecuados catalizadores).

Resulta conveniente emplear un disolvente que sirva para disolver, al menos en parte, la base fuerte empleada: por ejemplo, para las amidas de los metales alcalinos es preferible utilizar amoníaco, mientras que para los litio alquilos es preferible utilizar éter etílico o tetrahydrofurano o hexano. En todo caso, no pueden emplearse como disolventes sustancias que interfieran con las bases, tal como ácidos, ésteres, etc.

La reacción es muy veloz ya a temperaturas inferiores a 0°C , y no resulta por tanto necesario elevar la temperatura para acelerar la velocidad de reacción. La reacción se verifica normalmente entre $-80^{\circ}\text{C} \div +70^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $-50 \div -10^{\circ}\text{C}$, y está constituida por tres etapas bien precisas.

En la primera etapa se pone en contacto el nitrilo α, β saturado con la base fuerte.

En la segunda etapa se adiciona a la mezcla de reacción así obtenida el nitrilo α, β insaturado, permitiendo al anión del nitrilo α, β saturado (formado en la primera

etapa) sumarse al doble enlace del nitrilo α, β insaturado.

La tercera etapa consiste en bloquear la reacción con ácidos o con sales de ácidos fuertes y bases débiles, preferiblemente cloruro amónico, que neutralizan el anión formado dando lugar al dinitrilo.

Precisamente debido a que la reacción puede configurarse como un conjunto de etapas sucesivas, el orden de adición de los nitrilos es fijo: se introduce en el reactor el nitrilo α, β saturado y luego, después de que este último haya reaccionado con la base, se vierte en la mezcla de reacción el nitrilo α, β insaturado.

Por lo que concierne a los tiempos de reacción, la primera etapa (ionización del nitrilo α, β saturado) se realiza en $10 \div 100'$, normalmente en aproximadamente $20 \div 40'$.

La segunda etapa (reacción del anión del nitrilo α, β saturado con el nitrilo α, β insaturado) se realiza preferiblemente (entre el final de la adición del nitrilo α, β insaturado y la reacción con cloruro amónico) en $1' \div 60'$, normalmente en aproximadamente $3' \div 10'$.

El cloruro amónico debe ser empleado en una relación molar igual o superior a la de la base fuerte, preferiblemente en una relación de aproximadamente 1 a 5 por mol de base. Normalmente es suficiente una relación de 1,1 a 2 moles de cloruro amónico por mol de base empleada.

El cloruro amónico puede ser vertido con cautela en la mezcla de reacción, o bien puede preferiblemente introducirse la mezcla de reacción, a través de un sifón, en un reci-

piente refrigerado externamente y conteniendo cloruro amónico sólido, o disuelto, o en suspensión en disolventes inertes (por ejemplo disuelto en agua o en suspensión en éter etílico).

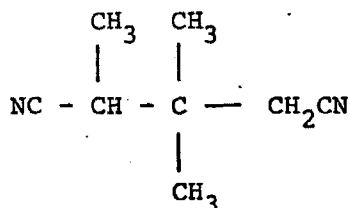
5 La reacción no es sensible a variaciones de presión, por lo que puede llevarse a cabo tanto bajo presión como a presión atmosférica.

Para una mejor comprensión de la presente invención se expondrán a continuación algunos ejemplos explicati-
10 vos y no limitativos de la propia invención.

EJEMPLO 1

Procedimiento para obtener el 2,3,3-trimetil pentandinitrilo

15



20

En un recipiente de un litro, provisto de agitador mecánico con paletas de vidrio, embudo de carga con entrada para el nitrógeno, y entrada para el amoníaco, se cargan bajo nitrógeno 300 cc de amoníaco líquido cuidadosamente deshidratado a través de una primera pasada sobre potasio hidrato en gotas y luego una sucesiva pasada sobre sodio
25 metálico finamente desmenuzado.

Durante esta fase de carga del amoníaco y durante el resto de la reacción, el recipiente permanece sumer-

gido en un baño de alcohol-hielo seco, manteniéndose siempre la temperatura de dicho baño entre los $-41 \div -38^{\circ}\text{C}$.

5 En un pesafiltros conteniendo hexano anhidro se preparan entretanto 5,06 g (0,22 moles) de sodio metálico en pequeños fragmentos.

10 En el recipiente de reacción se vierte después, bajo agitación y en ligera corriente de nitrógeno anhidro, una punta de espátula de cloruro férrico (aproximadamente 0,2 g) y luego se carga una décima parte del sodio metálico previamente preparado.

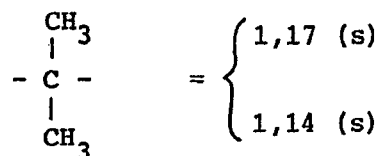
Después de 10' se cargan en el recipiente los otros fragmentos de sodio durante aproximadamente 10'.

15 Después de 15' se vierten, durante 5', 11 g (0,2 moles) de propionitrilo anhidro diluido con 20 cc de éter etílico anhidro.

20 Después de una pausa de 30' se adicionan, durante 5', 16,2 g (0,2 moles) de 3,3-dimetil acrilonitrilo comercial (pureza 95%) diluido con 20 cc de éter etílico anhidro.

25 Al cabo de 5' después de finalizada la adición de dimetil acrilonitrilo, se introduce la mezcla de reacción, a través de un sifón, en una vasija conteniendo 22,4 g (0,4 moles) de cloruro amónico en suspensión en 150 cc de éter etílico, provista de agitador magnético y refrigerada externamente con un baño de alcohol-hielo seco.

Se evapora entonces el amoníaco sumergiendo la vasija



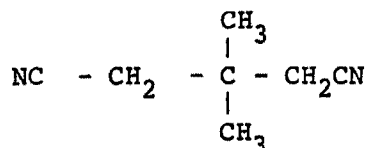
M.S.: m/e (intensidad relativa %)

5 82(100), 55(70), 76(54), 41(40), 54(32),
 39(28), 27(26), 69(20), 137(M+1)⁺(3)

EJEMPLO 2

Procedimiento para la síntesis de 3,3-dimetilpentan-
 dinitrilo

10



Las particularidades de reacción (aparato, tiempos,
 temperatura, orden de adición de los reactivos) son las
 15 mismas que en el Ejemplo 1.

Se cargan las siguientes cantidades:

	amoníaco :	300 cc
	ferro cloruro :	0,2 g aprox.
	sodio metálico :	5,06 g (0,22 moles)
20	acetonitrilo :	8,2 g (0,2 moles) diluidos con 20 cc de éter etílico anhidro
	3,3-dimetilacrilonitrilo :	8,2 g (0,2 moles) diluidos con 20 cc de éter etílico anhidro
25	cloruro amónico :	22,4 g (0,2 moles) en suspensión en 150 cc de éter etílico.

El producto bruto de reacción es tratado como en el

Ejemplo 1.

Se obtienen 12,2 g (rendimiento 50 %) de 3,3-dimetil pentandinitrilo, que hierve a 95-96°C a aproximadamente 1,5 mmHg y solidifica a temperatura ambiente.

5 Sus principales características espectroscópicas son las siguientes:

I.R. : estiramiento del $-C\equiv N$ a aproximadamente 2250 cm^{-1}

N.M.R. : desplazamientos químicos respecto al HMDS-disolvente CDCl_3

10 $-\text{CH}_2-$ = 2,37 (s)

$-\text{CH}_3$ = 1,19 (s)

M.S.: m/e (intensidad relativa %)

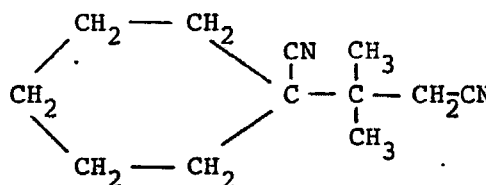
82(100), 55(49), 39(26), 41(20), 54(16),

27(14), 53(11), 29(11), $122(\text{M}^+)$ (7), $123(\text{M}+1)^+$ (5)

15 EJEMPLO 3

Procedimiento para la síntesis de 3 - (1-cianociclohexil)-3-metil butironitrilo

20



Las particularidades de reacción (aparato, tiempos, temperatura, orden de adición de los reactivos) son las mismas que en el Ejemplo 1.

Se cargan las siguientes cantidades:

25 amoníaco : 300 cc
ferro cloruro : 0,2 g aprox.
sodio metálico : 5,06 g (0,22 moles)

- ciclohexancarbonitrilo : 21,8 g (0,2 moles) diluidos con
20 cc de éter etílico anhidro
- 3,3-dimetil acrilonitrilo : 16,2 g (0,2 moles) diluidos con
20 cc de éter etílico anhidro
- 5 cloruro amónico : 22,4 g (0,4 moles) en suspensión
en 150 cc de éter etílico.

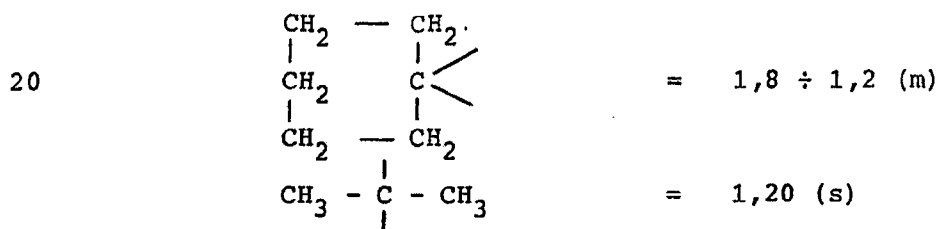
El producto bruto de reacción se trata como en el
Ejemplo 1.

- 10 Se obtienen 26,6 g (rendimiento 70 %) de 3-(1-ciano-
ciclohexil)-3-metil butironitrilo, que hierve a $99 \div 100^\circ\text{C}$
a 0,15 mmHg.

Sus principales características espectroscópicas son las
siguientes:

- 15 I.R. : estiramiento del $-\text{C}\equiv\text{N}$ a aproximadamente 2250 cm^{-1}
N.M.R. : desplazamientos químicos respecto al HMDS-disolvente

$\cdot\text{CDCl}_3$

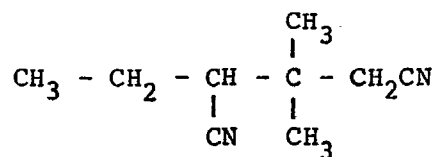


M.S.: m/e (intensidad relativa %)

- 109(100), 82(33), 67(19), 41(15), 110(9),
25 108(9), 39(8), 55(8), 191(M+1)(3)

EJEMPLO 4

Procedimiento para la síntesis de 2-etil-3,3-dimetil
pentandinitrilo



Las particularidades de reacción (aparato, tiempos, temperatura, orden de adición de los reactivos) son las mismas que en el Ejemplo 1.

Se cargan las siguientes cantidades:

	amoníaco	:	300 cc
	ferro cloruro	:	0,2 g aprox.
10	sodio metálico	:	5,06 g (0,22 moles)
	butironitrilo	:	13,8 g (0,2 moles) diluidos con 20 cc de éter etílico anhidro
	3,3-dimetilacrilo-		
	nitrilo	:	16,8 g (0,3 moles) diluidos con 20 cc de éter etílico anhidro
15	cloruro amónico	:	16,8 g (0,3 moles), en suspensión en 150 cc de éter etílico

El producto bruto de reacción es tratado como en el Ejemplo 1.

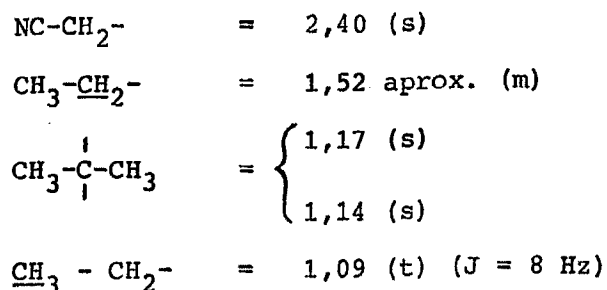
Se obtienen 20,1 g (rendimiento 67 %) de 2-etil-3,3-dimetilpentandinitrilo, que hierve a 0,7 mm Hg a 87÷89°C.

Sus principales características espectroscópicas son las siguientes:

I.R. : estiramiento del -CN a aproximadamente 2245 cm⁻¹
N.M.R. : desplazamientos químicos respecto al HMDS-disolvente



$$\underset{\text{-CH-}}{\overset{|}{\text{C}}} = 2,53 - 2,27 (\text{q})$$



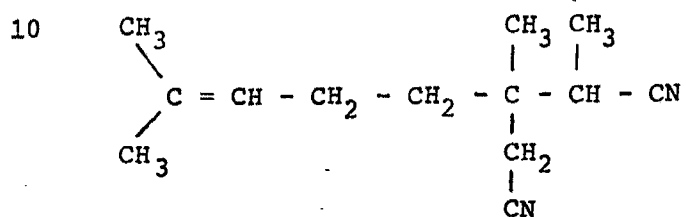
5 M.S.: m/e (intensidad relativa %)

82(100), 69(45), 54(43), 68(31), 55(31), 41(30)

110(23), 39(23), 151(M+1)⁺(13)

EJEMPLO 5

Procedimiento para la síntesis de



15 Las particularidades de reacción (aparato, tiempos, temperatura, orden de adición de los reactivos) son los mismos que en el Ejemplo 1.

Se cargan las siguientes cantidades:

amoníaco : 300 cc

ferro cloruro : 0,2 g aprox.

20 sodio metálico : 5,06 g (0,22 moles)

propionitrilo : 11 g (0,2 moles) + 20 cc de éter etílico anhidro

3,7-dimetil-2,6-octadienonitrilo : 29,8 g (0,2 moles) + 20 cc de éter etílico anhidro

25 cloruro amónico : 16,8 g (0,3 moles) en suspensión en 150 cc de éter etílico.

El producto bruto de reacción es tratado como en el
Ejemplo 1.

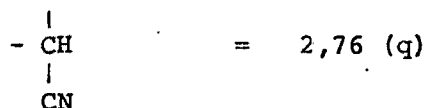
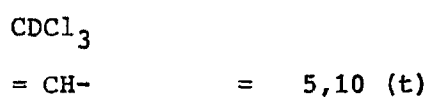
Se obtienen 31 g (rendimiento 76 %) de 2,3,7-trimetil-3-
cianometil-6-octenonitrilo, que hierve a 106-108°C a
5 aproximadamente 0,05 mmHg.

Sus principales características espectroscópicas son
las siguientes:

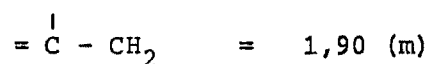
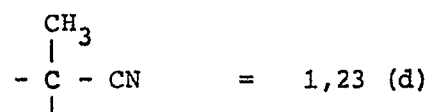
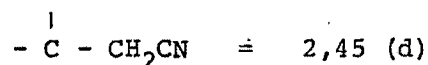
I.R. : estiramiento del -CN a aproximadamente 2245 cm⁻¹

N.M.R. : desplazamientos químicos respecto al HMDS-disolvente

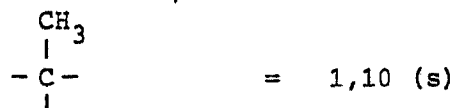
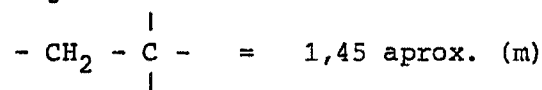
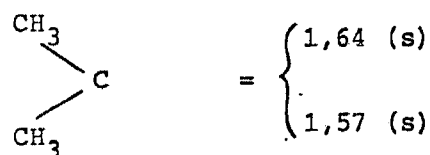
10



15



20



25

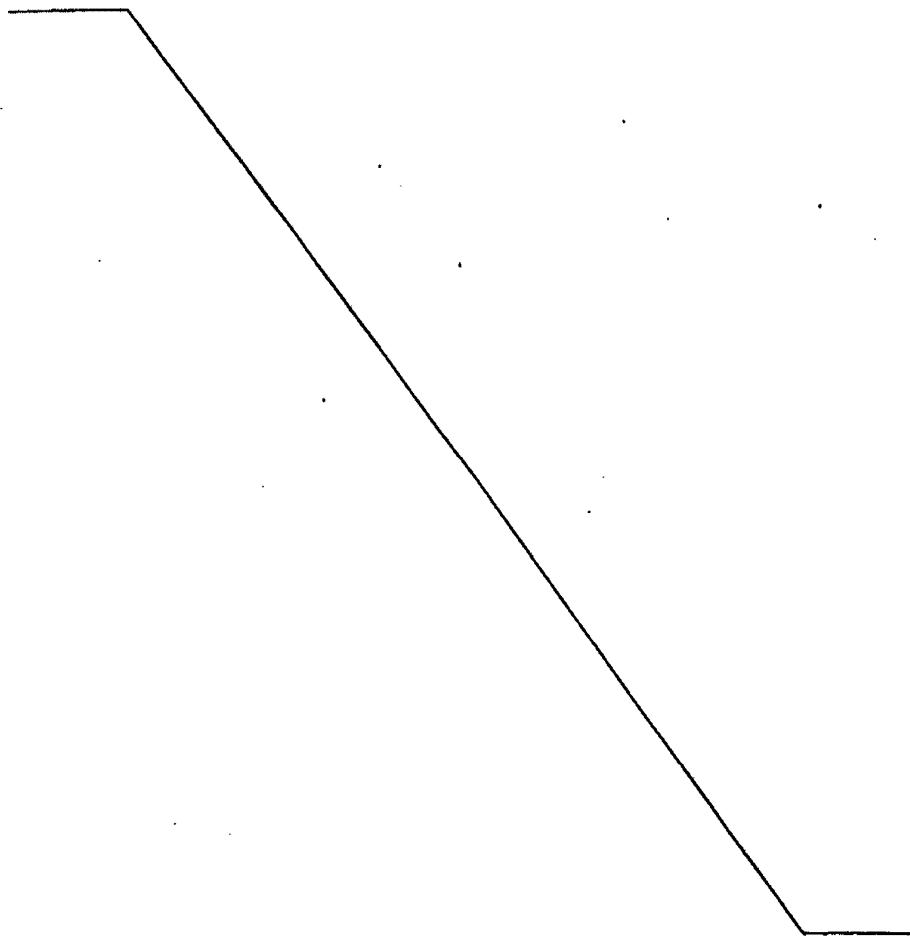
M.S.: m/e (intensidad relativa %)

69(100), 41(55), 108(34), 55(27), 94(22),

150(15), 39(12), 189(11), 204(M⁺)(10)

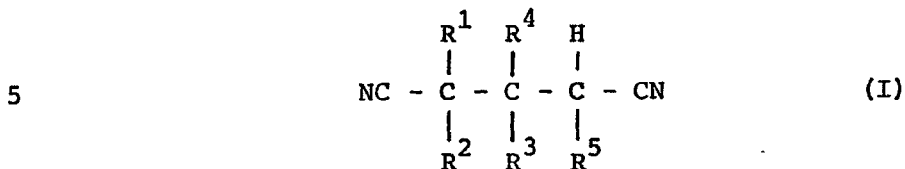
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle.

5 También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente No. 22806 A/77, depositada en Italia en 26 de Abril de 1977, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente
10 de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la preparación de dinitrilos y sus derivados, particularmente de fórmula



donde R¹ y R², iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno, un radical alifático o cicloalifático; R³ y R⁴, iguales o diferentes entre sí, pueden ser radicales alifáticos o cicloalifáticos; y R⁵ puede ser hidrógeno, un radical alifático, cicloalifático o aromático, caracterizado porque se hace reaccionar un nitrilo α, β saturado de fórmula



donde R¹ y R² tienen el significado arriba indicado, con un nitrilo α, β insaturado de fórmula



donde R³, R⁴, R⁵ tienen el significado arriba indicado.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una base fuerte.

25 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la base fuerte se selecciona de entre las amidas de metales alcalinos, los hidruros de metales

alcalinos y alcalinotérreos, y los metalo-alquilos.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se emplean 1 ÷ 5 moles de base fuerte por mol de nitrilo saturado, preferiblemente 1 ÷ 1,8 moles de base fuerte por mol de nitrilo saturado.

5 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la base fuerte se dispersa o preferiblemente se disuelve en un disolvente.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente de reacción se selecciona de entre amoníaco, éter etílico, tetrahidrofurano, hexano.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo entre -80 ÷ +70°C, preferiblemente entre -50 y -10°C.

8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque da lugar a la formación de 2,3,3-trimetil-pentandinitrilo.

9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque da lugar a la formación de 2-etil-3,3-dimetil-pentandinitrilo.

10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque da lugar a la formación de 3(1-cianociclohexil)-3-metil-butironitrilo.

11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque da lugar a la formación de 2,3,7-trimetil-3-cianometil-6-octeno nitrilo.

12^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DINITRILOS

Y SUS DERIVADOS,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de diecinueve hojas mecanografiadas
por una sola cara.

BARCELONA, 25 de Abril de 1978. .

ANIC S.p.A.

P.P.

J.M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Edó. E. Ferregüela Colón

