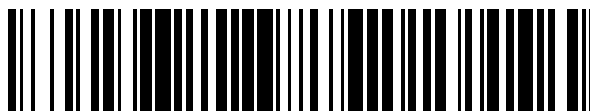


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 079**

51 Int. Cl.:
C07C 253/04 (2006.01)
C07C 253/32 (2006.01)
C07C 255/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07801696 .1**
96 Fecha de presentación: **16.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2061752**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de tricianometanuros de metal alcalino o alcalintérreo**

30 Prioridad:
16.08.2006 EP 06017027

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.08.2012

73 Titular/es:
LONZA AG
MÜNCHENSTEINERSTRASSE 38
4052 BASEL, CH

72 Inventor/es:
TÄSCHLER, Christoph y
BREUER, Andreas

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 079 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de triclanometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de triclanometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo con una pureza particularmente elevada, particularmente con una elevada libertad de halogenuros.

- 5 Los líquidos iónicos que contienen triclanometanuros (TCM) de metal alcalino o alcalinotérreo son importantes materias primas y auxiliares para la industria eléctrica, entre otras cosas, para la producción de baterías recargables y elementos constitutivos electrónicos. Para estos ámbitos de aplicación se requiere que los metanuros usados sean particularmente puros, particularmente libres de halogenuros, para evitar problemas de corrosión y/o reacciones secundarias indeseadas.
- 10 La preparación de triclanometanuros es conocida. La cianuración de malonodinitrilo (MDN) se describió por primera vez por Schmidtmann en Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1896, 29, 1168. En este caso se desprotona MDN con etanolato de sodio en etanol y se hace reaccionar mediante adición paso a paso de cloruro de cianógeno hasta dar triclanometanuro de sodio y después se cristaliza del éter. En el procedimiento se aísla triclanometanuro de sodio con un rendimiento de aproximadamente el 70%.
- 15 Birckenbach y col. desvelaron en Chem. Ber. 1929, 62B, 153 la cianuración de MDN con bromuro de cianógeno. Tanto Birckenbach y col. como Mayer y col. (Monatsh. Chem., 1969, 100, 462) han descrito la preparación de triclanometanuro de plata pobre en halógeno mezclando triclanometanuro de metal alcalino bruto con nitrato de plata, precipitando en primer lugar cloruro de plata o bromuro de plata. Del filtrado se pudo aislar después de adición posterior de nitrato de plata triclanometanuro de plata. Mayer y col. han descrito además la reacción de triclanometanuro de plata con cloruro de cianógeno a lo largo de 40 horas a 100 °C hasta dar tetracianometano, que después se sublimó y a continuación se hidrolizó en ácido sulfúrico hasta dar triclanometanuro de amonio. El triclanometanuro de litio se obtuvo por Mayer y col. mediante adición de cloruro de litio hasta dar una solución de acetonitrilo de tetracianometano a -96 °C.
- 20 La preparación de triclanometanuro de potasio de alta pureza se desveló por primera vez por Hipps y col. (J. Phys. Chem. 1985, 89, 5459). En el procedimiento se recristalizó 10 veces triclanometanuro de potasio. Para retirar restos de impurezas orgánicas se recristalizó el triclanometanuro de potasio obtenido a continuación todavía dos veces de agua. En este caso se obtuvo un polvo cristalino blanco, que con una excitación con luz de 5145 Å no mostró ningún fondo de fluorescencia de Raman y se interpretó como de alta pureza.
- 25 En el documento WO-A-98/29389 se desveló la cianuración de MDN con bromuro de cianógeno en presencia de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO®) en THF. En el procedimiento se separa por cristalización clorhidrato de DABCO® en el intervalo de 28 h a -20 °C. En este caso se obtuvo triclanometanuro de litio al 98%.
- 30 Un procedimiento adicional se desveló por Trofimenko y col. en J. Org. Chem. 1962, 27, 433, en el que se obtuvo triclanometanuro de potasio mediante tratamiento de un complejo de dihalogenomalodinitrilo-bromuro de potasio con cianuro de potasio. El procedimiento proporciona rendimientos de hasta el 60%.
- 35 Fox y col. han descrito en Bull. Soc. Chim. Fr. 1954, 948 un procedimiento adicional para la preparación de triclanometano a baja temperatura, haciéndose reaccionar malonodinitrilo de bromo con cianuro de potasio.
- Otros procedimientos para la preparación de triclanometanuros que contienen la reacción de MDN desprotonado con fenilcianato se desvelaron por Grigat y col. en Chem. Ber. 1965, 98, 3777-3784 y Martin y col. en el documento DD-A-48614. En este caso se obtuvieron rendimientos del 75 al 88%.
- 40 Sin embargo, los procedimientos conocidos suministran productos que no están libres de halógenos y que se tienen que tratar posteriormente en etapas de purificación más o menos complejas.
- Un procedimiento para la purificación de triclanometanuro de sodio mediante recristalización en acetonitrilo se describió en 1987 por Bock y col. en Z. Naturforsch., 1987, 42b, 315.
- 45 En este caso se obtuvo triclanometanuro de sodio con un rendimiento del 70%. Sin embargo, la pureza conseguida no se demuestra mediante indicaciones exactas.

Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento sencillo y rápido para la preparación de triclanometanuros de alta pureza. El procedimiento debía ser adecuado para la producción a escala industrial.

El objetivo se resolvió de forma correspondiente a la reivindicación 1.

Se reivindica un procedimiento para la preparación de tricrianometanuros alcalinos o alcalinotérreos con una pureza de al menos el 99% en peso y un contenido de halogenuros de como máximo 20 ppm, en el que se hace reaccionar en una primera etapa malonodinitrilo en presencia de agua y un ácido mediante adición paralela de un cianógeno halogenado o dicianógeno así como una base de metal alcalino hasta dar el correspondiente tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo y se mantiene al menos durante la adición del cianógeno halogenado o dicianógeno un valor de pH de 4,0 a 9,5, preferentemente de 6,4 a 7,7, de forma muy particularmente preferente de 7,0 a 7,6 y en el que el tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo formado en primer lugar se recrystaliza en una segunda etapa en otro disolvente.

Sorprendentemente se halló que la realización de la cianuración con concentraciones de tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo del 22 al 24% en peso precipita el tricrianometanuro de metal alcalino en su mayor parte en forma de cristales finos y se puede aislar directamente con un rendimiento de aproximadamente el 60% como sólido.

Son características esenciales de la invención el cambio de los disolventes entre síntesis y purificación así como las condiciones en la conducción de la reacción. La cianuración se lleva a cabo en solución acuosa en un estrecho intervalo de pH, formándose sólo pocos productos secundarios que se pueden retirar entonces de forma muy eficaz con una recrystalización en un disolvente orgánico adecuado.

Preferentemente se disuelve el malononitrilo en agua en presencia de un sistema de tampón, realizándose la preparación del sistema de tampón preferentemente mediante adición de un ácido y ajuste posterior del valor de pH con una base. La realización de la reacción en presencia de un sistema de tampón simplifica considerablemente el mantenimiento de un intervalo de pH estrecho. En una forma de realización preferente se selecciona el ácido entre el grupo compuesto por ácidos orgánicos e inorgánicos miscibles con agua, poliácidos orgánicos e inorgánicos humectables con agua y mezclas de los mismos. Los ácidos adecuados se seleccionan entre el grupo compuesto por ácido fórmico, ácido acético, ácido cloroacético, ácido propiónico, ácido 2-cloropropiónico, ácido 3-cloropropiónico, ácido toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, intercambiadores iónicos ácidos, ácido polifosfórico y heteropoliácidos, tales como ácido polimolibdénico y ácidos poliwolfrámicos. De forma particularmente preferente se usan ácidos multibásicos, de forma muy particularmente preferente, ácido fosfórico. Como base en el sistema de tampón se usa preferentemente la misma base que se añade después durante la reacción.

Como cianógeno halogenado se puede usar cloruro y bromuro de cianógeno. El dicianógeno presenta propiedades comparables al cloruro y bromuro de cianógeno debido a la presencia de un grupo de pseudohalógeno. De forma particularmente preferente se usa el cianógeno halogenado o dicianógeno en proporción al malononitrilo de 1:1 a 10:1, preferentemente de 1:1 a 1:3. Se prefiere particularmente un exceso de cianógeno halogenado o dicianógeno. Preferentemente se usa cloruro de cianógeno.

La base en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene al menos un metal alcalino o alcalinotérreo seleccionado entre el grupo compuesto por litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o bario. Preferentemente se usan litio y/o sodio.

Además, la base de metal alcalino o alcalinotérreo es de forma particularmente preferente una base fuerte. Particularmente en este caso se pueden usar hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, óxidos de metal alcalino o alcalinotérreo o alcóxidos de metal alcalino o alcalinotérreo. Como alcóxidos de metal alcalino o alcalinotérreo se pueden usar particularmente alcóxidos C₁₋₆. En una forma de realización muy particularmente preferente, la base es un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

El tricrianometanuro de metal alcalino formado en primer lugar presenta en el procedimiento de acuerdo con la invención después de la primera etapa un contenido de halogenuros de hasta el 10% en peso. Este sólido se puede recrystalizar después en una etapa en otro disolvente, preferentemente en un disolvente orgánico. El producto puede obtenerse de la mezcla preferentemente después de enfriamiento en forma de sólido. Los tricrianometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo se obtienen en este caso con bajos contenidos de halogenuro, una gran pureza química y con buenos rendimientos del 94% en peso con respecto al tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo bruto usado.

En una variante preferente del procedimiento, en la segunda etapa el tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo se disuelve en primer lugar, eventualmente a temperatura aumentada, en metiletilcetona y/o metilisobutilcetona y eventualmente se hace precipitar con temperatura disminuida.

En una variante preferente adicional del procedimiento se hace precipitar el tricrianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo, eventualmente después de adición previa y separación de carbón activado, en presencia de metil-*terc*-butiléter o diisopropiléter.

De forma particularmente preferente se lleva a cabo la recristalización con los disolventes acetona y metil-*terc*-butiléter (MTBE).

La recristalización se lleva a cabo en una variante preferente del procedimiento en presencia de un medio auxiliar de filtro poroso, tal como, por ejemplo, carbón activado, celulosa, algodón, tierra de diatomeas o sol de sílice. Ventajosamente se disuelve el tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo en presencia del medio auxiliar de filtro. Sin embargo, el medio auxiliar de filtro puede añadirse también durante la disolución o después de la obtención de la solución. El material de filtro se separa antes de que se haga precipitar el tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo. De forma particularmente preferente se usa carbón activado como medio auxiliar de filtro.

Preferentemente se hace precipitar el tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo a una temperatura por debajo de 20 °C, de forma particularmente preferente a 10 °C o menos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene después de la segunda etapa un tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo en una pureza de al menos el 99% en peso, preferentemente de al menos el 99,5% en peso, de forma particularmente preferente de al menos el 99,8% en peso. De forma particularmente preferente se pueden obtener tricianometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo con una pureza del 99,9% en peso y más. La pureza en % en peso se entiende como pureza de los tricianometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo sin disolvente.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene después de la segunda etapa un tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo con un contenido de halogenuro de como máximo 20 ppm, preferentemente de como máximo 10 ppm, de forma particularmente preferente de como máximo 5 ppm.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos se puede obtener mediante sustitución del hidróxido de sodio por otra base de metal alcalino o alcalinotérreo el correspondiente tricianometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo. Mediante uso de mezclas de bases de distintos metales alcalinos o alcalinotérreos se pueden obtener también tricianometanuros mixtos.

Ejemplo 1:

En un mecanismo de agitación se mezclan malonodinitrilo (462 g, 5,95 mol, al 85% en metanol), agua (2021 g) y ácido fosfórico (57,1 g, 0,5 mol, al 85%). A continuación se ajusta con hidróxido de sodio (al 50%) un valor de pH de 7,5. Con 25 a 30 °C se dosifica en el intervalo de 2 h cloruro de cianógeno (979 g, 15,92 mol), manteniéndose el valor de pH mediante la adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 6,4 a 7,5. Se forma una solución clara de beis a marrón. Después de la adición de toda la cantidad de cloruro de cianógeno se continúa agitando la mezcla de reacción durante otros 30 min con 25 a 30 °C. En este caso se mantiene el valor de pH mediante adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 7,0 a 7,5. A continuación se ajusta un pH de 8,5 con hidróxido de sodio. Después se añaden 50 g de carbón activado a la mezcla de reacción. La suspensión obtenida se agita durante otros 30 min con 25 a 30 °C y a continuación se filtra. Como filtrado se obtienen 3950 g de una solución amarillenta compuesta de tricianometanuro de sodio al 16,8% en peso, sales inorgánicas al 10,5% en peso, agua al 71,5% en peso, metanol al 1,3 e impurezas orgánicas al 0,1% en peso. La pureza del producto asciende al 98,6% en peso.

Ejemplo 2:

En un mecanismo de agitación se mezclan malonodinitrilo (513 g, 6,61 mol, al 85% en metanol), agua (2021 g) y ácido fosfórico (63,5 g, 0,55 mol, al 85%). Con hidróxido de sodio (al 50%) se ajusta un valor de pH de 7,2. Con 25 a 30 °C se dosifica en el intervalo de 3 h cloruro de cianógeno (1098 g, 17,85 mol), manteniéndose el valor de pH mediante adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 7,0 a 7,2. Se forma una solución clara de beis a marrón. Después de añadir toda la cantidad de cloruro de cianógeno se continúa agitando la mezcla de reacción durante otros 30 min con 25 a 30 °C. En este caso se mantiene el valor de pH mediante adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 7,0 a 7,2. Después se ajusta un pH de 8,5 con hidróxido de sodio y se añaden 50 g de carbón activado a la mezcla de reacción. La suspensión obtenida se agita con 25 a 30 °C durante otros 30 min y a continuación se retira mediante filtración. Se obtienen 4,17 kg de una solución amarillenta de tricianometanuro de sodio en agua con un contenido de tricianometanuro de sodio al 17,9% en peso. Además están contenidos todavía sales inorgánicas al 11,0% en peso, metanol al 1,0% en peso, agua al 69,9% en peso e impurezas orgánicas al 0,2% en peso. El rendimiento de tricianometanuro de sodio con respecto al malonodinitrilo usado asciende al 100%. La pureza del producto asciende a más del 98,8% en peso.

Ejemplo 3:

Se mezclan malonodinitrilo (169,6 g, 2,18 mol, al 85% en metanol), agua (392,8 g) y ácido fosfórico (18,8 g, 0,16 mol al 85%). A continuación se ajusta con hidróxido de sodio (al 50%) un valor de pH de 7,5. Con 25 a 30 °C se dosifica en el intervalo de 4 h cloruro de cianógeno (137,8 g, 2,24 mol), manteniéndose el valor de pH mediante adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 7,3 a 7,5. Después de que se haya añadido toda la cantidad de cloruro de cianógeno se continúa agitando la mezcla de reacción de beis a marrón durante otros 30 min con 25 a 30 °C, manteniéndose el valor de pH mediante la adición regulada de hidróxido de sodio (al 50%) de 7,3 a 7,5. Después se ajusta el valor de pH con hidróxido de sodio a 8,5 y se aumenta la temperatura a 70 °C. A este respecto se forma de la suspensión de nuevo una solución clara de beis a marrón. Entonces, esta solución se enfría con una velocidad de 6 °C/h a 10 °C, formándose de nuevo una suspensión que a continuación se centrifuga. De este modo se obtienen 167,9 g de triclanometanuro de sodio húmedo con un contenido de triclanometanuro de sodio del 72% en peso. Esto se corresponde con un rendimiento del 49%. De la lejía madre se puede obtener entonces otro 47% en peso de triclanometanuro de sodio. Además, en el producto húmedo están contenidos cloruro de sodio al 2,6% en peso, agua al 24,0% en peso e impurezas orgánicas al 1,2% en peso. La pureza del producto asciende aproximadamente al 98,8% en peso.

Ejemplo 4:

Se seca triclanometanuro de sodio húmedo de acuerdo con el Ejemplo 3 (717 g, 4,08 mol, al 64,3%, que contiene cloruro de sodio aproximadamente al 2,7% en peso) a 1,5 kPa (15 mbar) y 55 °C durante 12 horas, obteniéndose 519 g de producto bruto secado. Este producto bruto se disuelve en acetona (3 l) a 45 °C, obteniéndose una solución marrón que después se mezcla con carbón activado (112 g). Después de 15 min de agitación a 25 °C y filtración posterior se obtiene una solución ligeramente amarillenta clara. Esta solución se mezcla con metil-*terc*-butiléter (MTBE, 9 l) y se enfría a 10 °C, produciéndose una suspensión blanca. El residuo filtrado por aspiración se seca a 1,5 kPa (15 mbar) y 40 °C durante 8 horas. Se obtiene triclanometanuro de sodio blanco (432 g, 3,82 mol, rendimiento del 94%) con un contenido del 99,9% en peso. El contenido de cloruro de este producto asciende a menos de 5 ppm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la preparación de triclanometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo con una pureza de al menos el 99% en peso y un contenido de halogenuros de como máximo 20 ppm, en el que en una primera etapa se hace reaccionar malonodinitrilo en presencia de agua y un ácido mediante adición paralela de cianógeno halogenado o dicianógeno, así como una base de metal alcalino o alcalinotérreo hasta dar el triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo correspondiente y se mantiene al menos durante la adición del cianógeno halogenado un valor de pH de 4,0 a 9,5 y en el que el triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo formado en primer lugar se obtiene en una segunda etapa recristalizado en otro disolvente.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el malonodinitrilo se disuelve en primer lugar en agua y después se mezcla con un ácido.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el ácido es un ácido inorgánico.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el cianógeno halogenado es cloruro de cianógeno.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la base de metal alcalino o alcalinotérreo contiene al menos un metal alcalino o alcalinotérreo seleccionado entre el grupo compuesto por litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y bario.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la base de metal alcalino o alcalinotérreo se selecciona entre el grupo compuesto por hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, óxidos de metal alcalino o alcalinotérreo y alcóxidos de metal alcalino o alcalinotérreo.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** en la segunda etapa se disuelve triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo en primer lugar, eventualmente a temperatura aumentada, en acetona, metiletilcetona y/o metilisobutilcetona y a continuación se hace precipitar mediante adición de metil-*terc*-butiléter o diisopropiléter, eventualmente a temperatura disminuida.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en la segunda etapa se añade a la solución de triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo un material de filtro poroso, que antes de la precipitación de los triclanometanuros de metal alcalino o alcalinotérreo se retira mediante filtración.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo se hace precipitar mediante adición de metil-*terc*-butiléter o diisopropiléter.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se obtiene triclanometanuro de metal alcalino o alcalinotérreo en una pureza de al menos el 99,5% en peso, de forma particularmente preferente en una pureza de al menos el 99,8% en peso.