

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 340**

51 Int. Cl.:

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 255/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2005 PCT/EP2005/000772**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2005 WO05073170**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2005 E 05701201 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 1716103**

54 Título: **Procedimiento continuo para la preparación de pentenonitrilos lineales**

30 Prioridad:

29.01.2004 DE 102004004696

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.04.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BARTSCH, MICHAEL;
BAUMANN, ROBERT;
HADERLEIN, GERD;
SCHEIDEL, JENS;
JUNGKAMP, TIM y
LUYKEN, HERMANN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 665 340 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 continuo para la preparación de pentenonitrilos lineales

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrocianuración continua de 1,3-butadieno en presencia de un catalizador de níquel (0).

- 5 El adipodinitrilo, un intermediario importante en la producción de nylon, es preparado mediante la hidrocianuración doble de 1,3-butadieno. Al respecto, en una primera hidrocianuración, el 1,3-butadieno reacciona con cianuro de hidrógeno en presencia de níquel (0), el cual está estabilizado con ligandos de fósforo, hasta dar pentenonitrilo. Para ello se forma una mezcla de 3-pentenonitrilo lineal y pentenonitrilo ramificado (2-metil-3-butenonitrilo). En una segunda etapa del procedimiento se forma el isómero de pentenonitrilo en general hasta dar pentenonitrilo lineal.
- 10 Para concluir, se realiza la hidrocianuración de 3-pentenonitrilo en presencia de un ácido Lewis hasta dar adipodinitrilo.

- La hidrocianuración catalizada por níquel (0) de 1,3-butadieno hasta pentenonitrilos en ausencia de ácidos Lewis y la formación de isómeros de 2-metil-3-butenonitrilo hasta 3-pentenonitrilo con ayuda de níquel (0), el cual está estabilizado mediante ligandos de fósforo, es de por sí conocida (WO 97/36855). También es conocida la hidrocianuración catalizada por níquel (0) de 1,3-butadieno hasta pentenonitrilos en presencia de ácidos Lewis. Sin embargo, para ello ocurre mediante de un catalizador de níquel (0) estabilizado con ligandos monodentados de fosfito, para una formación no selectiva de dinitrilos lineales y ramificados como adipodinitrilo y metilglutardinitrilo (W. C. Seidel, C. A. Toleman; Annals of the New York Academy of Science, Volume 415, Catalytic Transition Metal Hydrides, páginas 201 a 221, 1983). Para la ejecución de un procedimiento técnico, la selectividad de las etapas parciales individuales es de la mayor importancia económica y ecológica, puesto que por ejemplo los costes de los materiales de entrada usados responden en general por el 70 % de los costes de fabricación. Que los procedimientos conocidos, a pesar de la primera hidrocianuración no selectiva, alcancen selectividades totales mayores a 85 % y con ello puedan ejecutarse de manera técnica y económica, se debe entre otros a que la primera hidrocianuración de 1,3-butadieno en ausencia de ácidos Lewis en la etapa de hidrocianuración captura los pentenonitrilos y puede convertirse el isómero ramificado indeseado de pentenonitrilo en el isómero lineal deseado.
- 15
- 20
- 25

Para la síntesis continua de pentenonitrilos a partir de 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno es ventajoso usar 1,3-butadieno respecto a cianuro de hidrógeno en la relación molar de 1 : 1, para no tener que acometer un retorno del 1,3-butadieno. Al respecto, se comprobó que en una forma de operar tal, la formación de metilglutardinitrilo indeseado para un procedimiento económico, es muy grande.

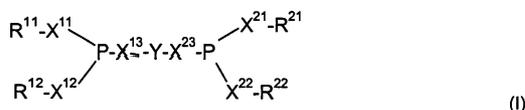
- 30 Con ello, el objetivo de la presente invención es suministrar un procedimiento simple, selectivo, suave con el catalizador y continuo para la hidrocianuración de 1,3-butadieno, en el cual pueda reprimirse en una medida aceptable la formación de metilglutardinitrilo.

- Este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la hidrocianuración continua de 1,3-butadieno en presencia de por lo menos un catalizador, caracterizado porque como catalizadores se usan catalizadores de níquel (0), que están estabilizados con ligandos de quelato que contienen fósforo, 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una relación molar de 1,6 - 1,1 a 1 y porque la hidrocianuración continua es ejecutada adicionalmente en presencia de por lo menos un ácido Lewis. De acuerdo con la invención se encontró que por uso de catalizadores de níquel (0) con los otros ligandos descritos abajo y un exceso de 1,3-butadieno, se reprime la formación de metilglutardinitrilo. Esta comprobación es al respecto contraria a la enseñanza del ejemplo 1 de comparación del documento WO 98/27054, donde el uso de un gran exceso de 1,3-butadieno conduce a una mala selectividad de 1,3-butadieno.
- 35
- 40

- En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa como catalizador preferiblemente un catalizador disuelto de manera homogénea. De modo particular preferiblemente se usan catalizadores de níquel (0) disueltos de manera homogénea. Los catalizadores de níquel (0) preferidos de modo particular están estabilizados con ligandos de quelato que tienen fósforo.
- 45

Los ligandos de quelato son elegidos de modo particular preferiblemente de entre el grupo que consiste en fosfitos, fosfinas, fosfonitos, fosfinitos y fosfinitofosfitos bidentados.

De modo particular preferiblemente los ligandos de quelato exhiben la fórmula general (I)



en la cual

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ son independientemente uno de otro oxígeno o enlace individual

R^{11}, R^{12} son independientemente uno de otro radicales orgánicos iguales o diferentes, individuales o que forman puente

- 5 R^{21}, R^{22} son independientemente uno de otro radicales orgánicos iguales o diferentes, individuales o que forman puente

Y son grupos puente

En el sentido de la presente invención, bajo el compuesto I se entiende un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula mencionada anteriormente.

- 10 En una forma preferida de realización $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ pueden representar oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y está enlazado con grupos fosfito.

- 15 En otra forma preferida de realización, X^{11} y X^{12} pueden representar oxígeno y X^{13} puede representar un enlace individual o X^{11} y X^{13} pueden representar oxígeno y X^{12} puede representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11}, X^{12} y X^{13} es el átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21}, X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{21} y X^{22} pueden representar oxígeno y X^{23} puede representar un enlace individual o X^{21} y X^{23} pueden representar oxígeno y X^{22} puede representar un enlace individual o X^{23} puede representar oxígeno y X^{21} y X^{22} pueden representar un enlace individual o X^{21} puede representar oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21}, X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, preferiblemente un fosfonito.

- 20 En otra forma preferida de realización, X^{13} puede representar oxígeno y X^{11} y X^{12} pueden representar un enlace individual o X^{11} puede representar oxígeno y X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11}, X^{12} y X^{13} es el átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21}, X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{23} puede representar oxígeno y X^{21} y X^{22} pueden representar un enlace individual o X^{21} puede representar oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace individual o X^{21}, X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21}, X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, preferiblemente un fosfinito.

- 25 En otra forma preferida de realización, X^{11}, X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{11}, X^{12} y X^{13} es el átomo central de una fosfina. En tal caso, X^{21}, X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno o X^{21}, X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace individual, de modo que el átomo de fósforo rodeado por X^{21}, X^{22} y X^{23} puede ser el átomo central de un fosfito o fosfina, preferiblemente una fosfina.

- 30 Como grupos Y puente entran en consideración preferiblemente grupos arilo sustituidos, por ejemplo con alquilo C_1 - C_4 , halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o no sustituidos, preferiblemente aquellos con 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en particular pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol).

- 35 Los radicales R^{11} y R^{12} pueden representar independientemente uno de otro radicales orgánicos iguales o diferentes. De modo ventajoso, como radicales R^{11} y R^{12} entran en consideración radicales arilo, preferiblemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos o estar sustituidos una o varias veces, en particular por alquilo C_1 - C_4 , halógeno como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado como trifluorometilo, arilo como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

- 40 Los radicales R^{21} y R^{22} pueden representar independientemente uno de otro radicales orgánicos iguales o diferentes. De modo ventajoso, como radicales R^{21} y R^{22} entran en consideración radicales arilo, preferiblemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos o estar sustituidos una o varias veces, en particular por alquilo C_1 - C_4 , halógeno como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado como trifluorometilo, arilo como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

- 45 Los radicales R^{11} y R^{12} pueden ser individuales o formar puente. También los radicales R^{21} y R^{22} pueden ser individuales o formar puentes. En la técnica descrita, los radicales R^{11}, R^{12}, R^{21} y R^{22} pueden ser todos individuales, dos formar puente y dos estar individuales o todos los cuatro pueden formar puente.

- 50 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV y V mencionados en el documento US 5,723,641. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III IV, V, VI y VII mencionados en el documento US 5,512,696, en particular los compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 31. En una forma de

realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV mencionados en el documento US 5,821,378, en particular los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 73.

5 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V y VI mencionados en el documento US 5,512,695, en particular los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 6. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII y XIV mencionados en el documento US 5,981,772, en particular los compuestos allí usados en los ejemplos 1 a 66.

10 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 6,127,567 y compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 29. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX y X mencionados en el documento US 6,020,516, en particular los compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 33. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,959,135 y compuestos usados allí en los ejemplos 1 a 13.

15 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos de las fórmulas I, II y III mencionados en el documento US 5,847,191. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento US 5,523,453, en particular los compuestos representados allí en las fórmulas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento WO 01/14392, preferiblemente los compuestos representados allí en las fórmulas V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII.

20 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento WO 98/27054. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento WO 99/13983. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento WO 99/64155.

25 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento alemán DE 100 380 37. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento alemán DE 100 460 25. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento alemán DE 101 502 85.

30 En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento alemán DE 101 502 86. En una forma de realización preferida de modo particular, entran en consideración los compuestos mencionados en el documento alemán DE 102 071 65. En otra forma de realización preferida de modo particular de la presente invención, entran en consideración los ligandos de quelato que contienen fósforo mencionados en el documento US 2003/0100442 A1.

35 En otra forma de realización preferida de modo particular de la presente invención, entran en consideración los ligandos de quelato que tienen fósforo, mencionados en el documento alemán no publicado con referencia de archivo DE 103 50 999.2 del 30 de octubre de 2003.

Tales compuestos (I) y su preparación son de por sí conocidos.

40 Como ligandos que tienen fósforo pueden usarse también mezclas que contienen los compuestos (I).

La hidrocianuración puede ser ejecutada dado el caso también en presencia de ligandos adicionales monodentados que tienen fósforo. Estos ligandos monodentados que tienen fósforo son elegidos al respecto preferiblemente de entre el grupo que consiste en fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos.

Estos ligandos monodentados que tienen fósforo exhiben preferiblemente la fórmula (II)

45
$$P(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3) \text{ (II)}$$

En el sentido de la presente invención, entre los compuestos (II) se entiende un compuesto individual o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula mencionada anteriormente.

50 De acuerdo con la invención X^1 , X^2 , X^3 son independientemente uno de otro oxígeno o enlace individual. En caso que todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 representen enlaces individuales, entonces el compuesto II representa una fosfina de la fórmula $P(R^1R^2R^3)$ con los significados mencionados en esta descripción para R^1 , R^2 y R^3 .

En el caso en que dos de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representen enlaces individuales y uno represente oxígeno, entonces el compuesto II representa un fosfinito de las fórmulas $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados mencionados abajo adicionalmente para R^1 , R^2 y R^3 .

5 En caso que uno de los grupos X^1 , X^2 y X^3 represente un enlace individual y dos representen oxígeno, entonces el compuesto II representa un fosfonito de las fórmulas $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ o $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados mencionados en esta descripción para R^1 , R^2 y R^3 .

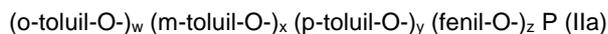
En una forma preferida de realización, todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 deberían representar oxígeno, de modo que el compuesto II represente ventajosamente un fosfito de la fórmula $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ con los significados mencionados posteriormente para R^1 , R^2 y R^3 .

10 De acuerdo con la invención R^1 , R^2 , R^3 representan independientemente uno de otro radicales orgánicos iguales o diferentes. Como R^1 , R^2 y R^3 entran en consideración independientemente uno de otro radicales alquilo, preferiblemente con 1 a 10 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, grupos arilo, como fenilo, o-toluido, m-toluido, p-toluido, 1-naftilo, 2-naftilo, o hidrocarbilo, preferiblemente con 1 a 20 átomos de carbono, como 1,1'-bifenol, 1,1'-binaftol. Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar unidos mutuamente de modo directo, por consiguiente no sólo mediante el átomo central de fósforo. Preferiblemente los grupos R^1 , R^2 y R^3 no están unidos mutuamente de modo directo.

En una forma preferida de realización, como grupos R^1 , R^2 y R^3 entran en consideración radicales elegidos de entre el grupo consistente en fenilo, o-toluido, m-toluido y p-toluido. Al respecto, en una forma de realización preferida de modo particular, máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos fenilo.

20 Al respecto, en otra forma de realización preferida, máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 deberían ser grupos o-toluido.

Como compuestos II preferidos de modo particular pueden usarse aquellos de la fórmula IIa

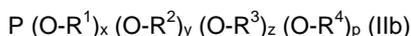


en la que w, x, y y z son un número natural, y son válidas las siguientes condiciones: $w + x + y + z = 3$ y $w, z \leq 2$.

25 Tales compuestos IIa son por ejemplo (p-toluil-O)-(fenil-O)-2P, (m-toluil-O)-(fenil-O)-2P, (o-toluil-O)-(fenil-O)-2P, (p-toluil-O)-2(fenil-O)-P, (m-toluil-O)-2(fenil-O)-P, (o-toluil-O)-2(fenil-O)-P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)-(fenil-O)-P, (o-toluil-O)-(p-toluil-O)-(fenil-O)-P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)-(fenil-O)-P, (p-toluil-O)-3P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)-2P, (o-toluil-O)-2(p-toluil-O)-P, (o-toluil-O)-2(p-toluil-O)-P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)-(p-toluil-O)-3P, (o-toluil-O)-(m-toluil-O)-2P (o-toluil-O)-2(m-toluil-O)-P, o mezclas de tales compuestos.

30 Pueden obtenerse mezclas que contienen (m-toluil-O)-3P, (m-toluil-O)-2(p-toluil-O)-P, (m-toluil-O)-(p-toluil-O)-2P y (p-toluil-O)-3P por ejemplo mediante reacción de una mezcla que contiene m-cresol y p-cresol, en particular en la relación molar 2 : 1, como surge en el procesamiento por destilación del petróleo, con un trihalogenuro de fósforo, como tricloruro de fósforo.

35 En otra forma de realización así mismo preferida entran en consideración como ligandos que contienen fósforo, los fosfitos de la fórmula IIb descritos en detalle en el documento DE-A 199 53 058:



con

40 R^1 : radical aromático con un sustituyente alquilo C_1 - C_{18} en posición orto respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición orto respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sistema aromático anular en posición orto respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático,

45 R^2 : radical aromático con un sustituyente alquilo C_1 - C_{18} en posición meta respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición meta respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con sistema aromático anular en posición meta respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, en el que el radical aromático en posición orto respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, porta un átomo de hidrógeno,

50 R^3 : radical aromático con un sustituyente alquilo C_1 - C_{18} en posición para respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, o con un sustituyente aromático en posición para respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, en el que el radical aromático en posición orto

respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, porta un átomo de hidrógeno,

5 R^4 : radical aromático que en las posiciones orto, meta y para respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, porta otros sustituyentes diferentes a los definidos para R^1 , R^2 y R^3 , en el que el radical aromático en posición orto respecto al átomo de oxígeno, el cual une el átomo de fósforo con el sistema aromático, porta un átomo de hidrógeno,

x : 1 o 2,

y , z , p : independientemente uno de otro son 0, 1 o 2 teniendo como condición que $x+y+z+p = 3$.

10 Del documento DE-A 199 53 058 se toman fosfitos preferidos de la fórmula IIb. Como radicales R^1 entran en consideración de manera preferida grupos o-toluido, o-etil-fenilo, o-n-propil-fenilo, o-isopropil-fenilo, o-n-butil-fenilo, o-sec-butil-fenilo, o-tert-butilfenilo, (o-fenil)-fenilo o 1-naftilo.

Como radicales R^2 se prefieren grupos m-toluido, m-etil-fenilo, m-n-propil-fenilo, m-isopropil-fenilo, m-n-butil-fenilo, m-sec-butil-fenilo, m-tert-butil-fenilo, (m-fenil)-fenilo o 2-naftilo.

15 Como radicales R^3 entran en consideración de manera ventajosa grupos p-toluido, p-etil-fenilo, p-n-propil-fenilo, p-isopropil-fenilo, p-n-butilfenilo, p-sec-butil-fenilo, p-tert-butil-fenilo o (p-fenil)-fenilo.

El radical R^4 preferido es fenilo. Preferiblemente p es igual a cero. Para los índices x , y , z y p en el compuesto IIb surgen las siguientes posibilidades:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

20 Son fosfitos preferidos de la fórmula IIb aquellos en los que p es igual a cero y R^1 , R^2 y R^3 son elegidos independientemente uno de otro de entre o-isopropil-fenilo, m-toluido y p-toluido, y R^4 es fenilo.

25 Son fosfitos de la fórmula IIb preferidos de modo particular aquellos, en los cuales R^1 es el radical o-isopropil-fenilo, R^2 es el radical m-toluido y R^3 es el radical p-toluido con los índices mencionados en la tabla precedente; además, aquellos en los cuales R^1 es el radical o-toluido, R^2 es el radical m-toluido y R^3 es el radical p-toluido con los índices mencionados en la tabla; además, aquellos en los cuales R^1 es el radical 1-naftilo, R^2 es el radical m-toluido y R^3 es el radical p-toluido con los índices mencionados en la tabla; además, aquellos en los cuales R^1 es el radical o-toluido, R^2 es el radical 2-naftilo y R^3 es el radical p-toluido con los índices mencionados en la tabla; y finalmente aquellos en los cuales R^1 es el radical o-isopropil-fenilo, R^2 es el radical 2-naftilo y R^3 es el radical p-toluido con los índices mencionados en la tabla; así como mezclas de estos fosfitos.

Pueden obtenerse fosfitos de la fórmula IIb, en lo cual

30 a) reacciona un trihalogenuro de fósforo con un alcohol elegido de entre el grupo consistente en R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas, para obtener un monoéster de ácido dihalogenofosforoso,

b) el mencionado monoéster de ácido dihalogenofosforoso reacciona con un alcohol elegido de entre el grupo consistente en R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas, para obtener un diéster de ácido monohalogenofosforoso y

35 c) el mencionado diéster de ácido monohalogenofosforoso reacciona con un alcohol elegido de entre el grupo consistente en R^1OH , R^2OH , R^3OH y R^4OH o sus mezclas para obtener un fosfito de la fórmula IIb.

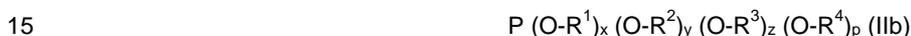
La reacción puede ser ejecutada en tres etapas separadas. Así mismo, pueden combinarse dos de las tres etapas, por consiguiente a) con b) o b) con c). De modo alternativo, pueden combinarse mutuamente las etapas a), b) y c).

Al respecto, mediante algunos ensayos previos sencillos pueden determinarse fácilmente parámetros y cantidades adecuadas de los alcoholes elegidos de entre el grupo consistente en R¹OH, R²OH, R³OH y R⁴OH o sus mezclas.

5 Como trihalogenuro de fósforo entran en consideración básicamente todos los trihalogenuros de fósforo, preferiblemente aquellos en los cuales como halogenuro se usa Cl, Br, I, en particular Cl, así como sus mezclas. Como trihalogenuros de fósforo pueden usarse también mezclas de diferentes fosfinas sustituidas con halógenos iguales o diferentes. De modo particular se prefiere PCl₃. En el documento DE-A 199 53 058 se encuentran otros detalles de las condiciones de reacción para la preparación de los fosfitos IIb y para el procesamiento.

10 Los fosfitos IIb pueden ser usados como ligandos también en forma de una mezcla de diferentes fosfitos IIb. Una mezcla así puede surgir por ejemplo en la preparación de los fosfitos IIb.

En una forma de realización preferida de modo particular del procedimiento de acuerdo con la invención, el ligando adicional monodentado que tiene fósforo del complejo de níquel (0) y/o el ligando adicional monodentado que tiene fósforo libre es elegido de entre tritoluilsfosfito así como los fosfitos de la fórmula IIb



en la que R¹, R² y R³ son elegidos independientemente uno de otro de entre o-isopropil-fenilo, m-toluil y p-toluido, R⁴ es fenilo; x es igual a 1 o 2, y y, z, p independientemente uno de otro son 0, 1 o 2 teniendo como condición que x+y+z+p = 3; y sus mezclas.

20 Los compuestos I, II, IIa y IIb descritos así como su preparación, son de por sí conocidos. Como ligandos adicionales monodentados que tienen fósforo, aparte de un ligando de quelato de la fórmula I o una mezcla de varios ligandos de quelato de la fórmula I, pueden usarse también mezclas que contienen por lo menos dos de los compuestos II, IIa y IIb.

25 La hidrocianuración puede ser ejecutada en presencia de o en ausencia de un solvente. Cuando se usa un solvente, éste debería ser líquido e inerte frente a los compuestos insaturados y al por lo menos un catalizador, a la temperatura indicada de reacción y la presión indicada de reacción. En general, como solventes se usan hidrocarburos, por ejemplo benceno o xileno, o nitrilos, por ejemplo acetonitrilo o benzonitrilo. Sin embargo, preferiblemente se usa un ligando como solvente. Además, es posible usar varios, como dos o tres solventes.

30 Los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser preparados por ejemplo mediante síntesis reductora de catalizador. Para ello reacciona una fuente de níquel (II) con el ligando de acuerdo con procedimientos conocidos en general, por ejemplo descritos en el documento US 6,127,567 y las referencias allí citadas así como los documentos alemanes DE 103 51 000.1, DE 103 51 002.8 y DE 103 51 003.6 der BASF AG, hasta dar el complejo de níquel (0).

35 Una forma preferida de realización de la síntesis reductora de catalizador de níquel es descrita en el documento alemán DE 103 51 000.1 de antigua prioridad no divulgado, con el título "Verfahren zur Herstellung von nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen" de la compañía BASF AG. De acuerdo con ello, la preparación del catalizador de níquel (0) ocurre mediante reducción de un producto de adición de éter-níquel (II) en presencia de por lo menos un ligando que contiene fósforo. El producto de adición de éter-níquel (II) que va a ser usado para ello es preparado preferiblemente mediante disolución en agua de un halogenuro de níquel, adición de un éter y un nitrilo orgánico, dado el caso bajo agitación, y subsiguiente eliminación del agua y dado el caso éter. El producto de adición de éter-níquel (II) es preferiblemente anhidro y contiene en una forma preferida de realización, un halogenuro de níquel. Como halogenuros de níquel entran en consideración cloruro de níquel, bromuro de níquel y yoduro de níquel. Se prefiere cloruro de níquel. El producto de adición de éter-níquel (II) usado comprende preferiblemente un éter que tiene oxígeno, que tiene azufre o mixto que contiene oxígeno-azufre. Este es elegido preferiblemente de entre el grupo que consiste en tetrahidrofurano, dioxano, dietiléter, di-n-propiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, di-sec-butiléter, etilenglicoldialquiléter, dietilenglicoldialquiléter y trietilenglicoldialquiléter. Como etilenglicoldialquiléter se usa preferiblemente etilenglicoldimetiléter (1,2-dimetoxietano, glima) y etilenglicoldietiléter. Como dietilenglicoldialquiléter se usa preferiblemente dietilenglicoldimetiléter (diglima). Como trietilenglicoldialquiléter se usa preferiblemente trietilenglicoldimetiléter (triglima).

50 El agente reductor usado para la preparación del complejo de níquel (0) es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en metales que son más electropositivos que el níquel, alquinos metálicos, corriente eléctrica, hidruros complejos e hidrógeno.

En otra forma de realización, puede prepararse el catalizador de níquel (0) mediante un procedimiento, que es descrito en el documento alemán DE 103 51 002.8 de antigua prioridad, no publicado con el título "Verfahren zur

Herstellung von nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen" de la compañía BASF AG. En consecuencia, la preparación del complejo de níquel (0) ocurre mediante reducción de una fuente de níquel (II), que contiene bromuro de níquel, yoduro de níquel o mezclas de ellos, en presencia de por lo menos un ligando que contiene fósforo. Al respecto, la fuente de níquel (II) es usada preferiblemente sin secado previo particular. Al respecto, se prefiere que la
5 preparación ocurra preferiblemente en un solvente que es elegido de entre el grupo consistente en nitrilos orgánicos, hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos. Como agentes reductores se usan preferiblemente metales que son más electropositivos que el níquel. De modo similar, también es posible el uso de alquilos metálicos, corriente eléctrica, hidruros complejos o hidrógeno.

Además, el catalizador de níquel (0) usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser preparado mediante un procedimiento, que es descrito en el documento alemán DE 103 51 003.6 de antigua prioridad no publicado, con el título "Einsatz von azeotrop-getrocknetem nickel (II)-Halogeniden" de la compañía BASF AG. De acuerdo con ello, la preparación del complejo de níquel (0) ocurre mediante la reducción de un halogenuro de níquel (II) que tiene agua, secado mediante destilación azeotrópica, en presencia de por lo menos un ligando que contiene fósforo. El halogenuro de níquel (II) es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruro de níquel (II), bromuro de níquel (II) y yoduro de níquel (II). El halogenuro de níquel (II) secado mediante destilación azeotrópica es preparado preferiblemente mediante un procedimiento para la eliminación de agua del correspondiente halogenuro de níquel (II) que contiene agua, en el que a la mezcla se añade un agente de dilución, cuyo punto de ebullición en el caso de la formación del no azeótropo del mencionado agente de dilución con agua bajo las condiciones de presión de la destilación mencionada a continuación, es mayor que el punto de ebullición del agua y que en este punto de ebullición del agua está presente en forma líquida o que forma un azeótropo o heteroazeótropo con agua bajo las condiciones de presión y temperatura de la destilación mencionada a continuación, y se destila la mezcla del halogenuro de níquel (II) que contiene agua y el agente de dilución, con separación de esta mezcla del agua o del mencionado azeótropo o del mencionado heteroazeótropo y para obtener una mezcla anhidra que contiene halogenuro de níquel (II) y dicho agente diluyente. Preferiblemente el agente diluyente usado es un agente diluyente orgánico con por lo menos un grupo nitrilo. La reducción para la preparación del correspondiente complejo de níquel (0) ocurre preferiblemente mediante metales que son más electropositivos que el níquel. De modo alternativo es posible también el uso de alquilos metálicos, corriente eléctrica, hidruros metálicos e hidrógeno.

El ligando usado en el procedimiento de acuerdo con los documentos DE 103 51 000.1, DE 103 51 002.8 y DE 103 51 003.6 descritos anteriormente puede estar presente también en una solución de ligando, que ya fue usada como solución de catalizador en reacciones de hidrocianuración y con ello está empobrecida en níquel (0).

La hidrocianuración puede ser ejecutada en todo dispositivo adecuado, conocido por los expertos. Para la reacción, entran en consideración dispositivos corrientes para ello, como se describen por ejemplo en: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, vol. 20, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 1040 a 1055, véanse reactores con recipiente con agitación, reactores de bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas o reactores de tubo, respectivamente dado el caso con dispositivos para la disipación del calor de reacción. La reacción puede ser ejecutada en varios dispositivos, como dos o tres.

En una forma preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, han probado ser ventajosos los reactores con característica de mezcla de retorno o cascadas de reactores con característica de mezcla de retorno. Han probado ser particularmente ventajosas las cascadas de reactores con característica de mezcla de retorno que son operadas, respecto a la dosificación de cianuro de hidrógeno, en modo de operación de corriente transversal.

La hidrocianuración es ejecutada continuamente preferiblemente una o varias etapas del procedimiento con agitación. Cuando se usa una pluralidad de etapas del método, se prefiere que las etapas del método estén conectadas en serie. Al respecto, el producto es transferido de una etapa del procedimiento directamente a la siguiente etapa del procedimiento. El cianuro de hidrógeno puede ser suministrado directamente en la primera etapa del procedimiento o entre las etapas individuales del procedimiento.

La reacción es ejecutada preferiblemente a presiones de 0,1 a 500 MPa, de modo particular preferiblemente 0,5 a 50 MPa, en particular 1 a 5 MPa. La reacción es llevada a cabo preferiblemente a temperaturas de 273 a 473 K, de modo particular preferiblemente 313 a 423 K, en particular a 333 a 393 K. Al respecto, han probado ser ventajosos promedios de tiempos medios de residencia de la fase líquida de reactor en el intervalo de 0,001 a 100 horas, preferiblemente 0,05 a 20 horas, de modo particular preferiblemente 0,1 a 5 horas, por reactor.

En una forma de realización, la reacción puede ser implementada en fase líquida en presencia de una fase gaseosa y dado el caso una fase sólida suspendida. Al respecto, los materiales de partida cianuro de hidrógeno y 1,3-butadieno pueden ser dosificados en cada caso en forma líquida o gaseosa.

En otra forma de realización, la reacción puede ser ejecutada en fase líquida, en la que la presión en el reactor es ajustada de modo que todos los reactivos como 1,3-butadieno, cianuro de hidrógeno y el por lo menos un

catalizador son dosificados líquidos y están presentes en la mezcla de reacción en fase líquida. Al respecto, en la mezcla de reacción puede estar presente una fase sólida suspendida, que puede ser dosificada también junto con el por lo menos un catalizador, por ejemplo consistente en productos de degradación del sistema de catalizador, que contiene entre otros compuestos de níquel (II).

- 5 En una forma preferida de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque la hidrocianuración continua es ejecutada en presencia de por lo menos un ácido Lewis.

De acuerdo con la invención se encontró que mediante el uso de un exceso de 1,3-butadieno, la presencia de un ácido Lewis no conduce a la formación, conocida de la literatura para complejos de monofosfito, de dinitrilos en forma de metilglutardinitrilo. Los resultados que son obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención, son comparables con aquellos sin adición de ácido Lewis.

En una forma preferida de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por las siguientes etapas del procedimiento:

- (a) hidrocianuración continua de 1,3-butadieno en presencia de por lo menos un catalizador de níquel (0) con ligandos de quelato y dado el caso en presencia de por lo menos un ácido Lewis, en la que se usan 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una relación de 1,6 - 1,1 a 1, preferiblemente 1,6 - 1,3 a 1, y se obtiene una mezcla 1 que contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenitrilo;

(c) formación continua de isómeros de 2-metil-3-butenitrilo, que está presente en la mezcla 1, en por lo menos un catalizador de isomerización disuelto o disperso, hasta 3-pentenitrilo, con lo cual resulta una mezcla 2.

De acuerdo con la invención, se realiza la isomerización en presencia de un sistema, que contiene

- a) níquel (0),
 b) un compuesto que contiene fósforo que forma tres enlaces, que como ligando forma complejos con níquel (0) y dado el caso
 c) un ácido Lewis.

La preparación del sistema de catalizador que contiene níquel (0) puede ocurrir mediante métodos de por sí conocidos.

Como ligandos para el catalizador de isomerización pueden usarse los mismos ligandos que tienen fósforo que se usan para el catalizador de hidrocianuración. Con ello, en una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de isomerización usado en la etapa (c) del procedimiento es el catalizador de níquel (0) usado en la etapa (a) del procedimiento, con ligandos de quelato.

- Además, el sistema contiene dado el caso un ácido Lewis. El uso de un ácido Lewis en la isomerización de 2-metil-3-butenitrilo conduce a un aumento de la velocidad de reacción. Mediante ello se hace posible la reducción de la temperatura de reacción y con ello se reduce la carga térmica del catalizador.

En el sentido de la presente invención, se entiende por un ácido Lewis, un ácido Lewis individual o una mezcla de varios, como dos, tres o cuatro ácidos Lewis.

- Al respecto, como ácidos Lewis entran en consideración compuestos metálicos orgánicos o inorgánicos, en los cuales el catión es elegido de entre el grupo consistente en escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, zinc, boro, aluminio, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, cadmio, renio y estaño. Son ejemplos $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $CITi(O\text{-}i\text{-propil})_3$, $MnCl_2$, $ScCl_3$, $AlCl_3$, $(C_8H_{17})AlCl_2$, $(C_8H_{17})_2AlCl$, $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCl$, $(C_6H_5)_2AlCl$, $(C_6H_5)AlCl_2$, $ReCl_5$, $ZrCl_4$, $NbCl_5$, VCl_3 , $CrCl_2$, $MoCl_5$, YCl_3 , $CdCl_2$, $LaCl_3$, $Er(O_3SCF_3)_3$, $Yb(O_2CCF_3)_3$, $SmCl_3$, $B(C_6H_5)_3$, $TaCl_5$, como por ejemplo se describen en los documentos US 6,127,567, US 6,171,996 y US 6,380,421. Además entran en consideración sales metálicas, como $ZnCl_2$, CoI_2 y $SnCl_2$ así como compuestos organometálicos, como $RAICl_2$, R_2AlCl , $R_3SnO_3SCF_3$ y R_3B , en los que R es un grupo alquilo o arilo, como por ejemplo se describen en el documento US 3,496,217, US 3,496,218 y US 4,774,353. Además de acuerdo con el documento US 3,773,809 como promotor puede usarse un metal en forma catiónica, elegido de entre el grupo consistente en zinc, cadmio, berilio, aluminio, galio, indio, talio, titanio, zirconio, hafnio, erbio, germanio, estaño, vanadio, niobio, escandio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, paladio, torio, hierro, cobalto, preferiblemente zinc, cadmio, titanio, estaño, cromo, hierro y cobalto, en los que la parte aniónica del compuesto puede ser elegida de entre el grupo consistente en halogenuros, como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, aniones de ácidos grasos pequeños con de 2 a 7 átomos de carbono, HPO_3^{2-} , $H_3PO_3^{2-}$, CF_3COO^- , $C_7H_{15}OSO_2^-$ o SO_4^{2-} . Además, en el documento US 3,773,809 se mencionan como promotores adecuados, borohidruros, organoborohidruros y ésteres de ácido bórico de las

fórmulas R_3B y $B(OR)_3$, en las que R es elegido de entre el grupo consistente en hidrógeno, radicales arilo con entre 6 y 18 átomos de carbono, radicales arilo sustituidos con grupos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, radicales arilo sustituidos con radicales alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, sustituidos con ciano, ventajosamente trifenilboro. Además, pueden usarse como se describe en el documento US 4,874,884 combinaciones de ácidos Lewis con eficacia sinérgica, para elevar la actividad del sistema de catalizador. Los promotores adecuados pueden ser elegidos por ejemplo del grupo consistente en $CdCl_2$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$, $B(C_6H_5)_3$ y $(C_6H_5)_3SnX$, con $X=CF_3SO_3$, $CH_3C_6H_4SO_3$ o $(C_6H_5)_3BCN$, en los que la relación de promotor a níquel es mencionada en un intervalo de preferiblemente aproximadamente 1:16 a aproximadamente 50:1.

En el sentido de la presente invención, el concepto de ácido Lewis comprende también los promotores mencionados en los documentos US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 y US 6,380,421.

Como ácidos Lewis preferidos de modo particular entran en consideración entre las sales metálicas mencionadas en particular, de modo particular preferiblemente halogenuros de metal, como fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, en particular cloruros, en los cuales a su vez se prefieren de modo particular cloruro de zinc, cloruro de hierro (II) y cloruro de hierro (III).

La isomerización puede ser ejecutada en presencia de un agente diluyente líquido,

-por ejemplo un hidrocarburo, como hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, decahidronaftaleno

-por ejemplo un éter, como dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter, anisol,

-por ejemplo un éster, como etilacetato, metilbenzoato, o

-por ejemplo un nitrilo, como acetonitrilo, benzonitrilo, o

-mezclas de tales diluyentes.

En una forma de realización preferida de modo particular, entra en consideración una isomerización en ausencia de un agente diluyente líquido así.

Además, ha probado ser ventajoso cuando la isomerización y/o la hidrocianuración son ejecutadas en atmósfera con acción no oxidante, por ejemplo bajo una atmósfera de gas protector de nitrógeno o un gas noble, por ejemplo argón. Al respecto la isomerización y/o la hidrocianuración son ejecutadas preferiblemente bajo exclusión de humedad.

La isomerización puede ser realizada en todo dispositivo adecuado, conocido por los expertos. Con ello, para la isomerización entran en consideración dispositivos corrientes, como se describen por ejemplo in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, vol. 20, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996, páginas 1040 a 1055, como reactores con recipiente con agitación, reactores de bucle, reactores de circulación de gas, reactores de columna de burbujas o reactores de tubo. La reacción puede ser ejecutada en varios dispositivos, como dos o tres.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la isomerización es realizada en un reactor de tubo con compartimientos.

En otra forma preferida de realización de la invención, el procedimiento de isomerización es ejecutado en por lo menos dos reactores conectados en serie, en los que el primer reactor exhibe esencialmente característica de recipiente con agitación y el segundo reactor es conducido de modo que exhibe esencialmente característica de tubo.

En una forma de realización preferida de modo particular del procedimiento de acuerdo con la invención, la isomerización es realizada en un reactor, en el que el reactor exhibe la característica de una cascada de recipientes con agitación, que corresponde a 2 a 20 recipientes con agitación, en particular 3 a 10 recipientes con agitación.

La isomerización es realizada preferiblemente a una presión absoluta de 0,1 mbar a 100 bar, de modo particular preferiblemente 1 mbar a 16 bar, en particular 10 mbar a 6 bar. Al respecto, la temperatura es preferiblemente de 80 a 125 °C, de modo particular preferiblemente 85 a 120 °C, en particular 90 a 115 °C.

En una forma de realización preferida de modo particular del procedimiento de acuerdo con la invención, entre las etapas (a) y (c) del procedimiento, se pasa la siguiente etapa (b) del procedimiento:

(b) eliminación de 1,3-butadieno por destilación de la mezcla 1.

De acuerdo con la invención se comprobó que 1,3-butadieno actúa como inhibidor en la isomerización de 2-metil-3-butenonitrilo. Por ello, de la conducción del procedimiento se prefiere de modo particular que el 1,3-butadieno sea eliminado antes de la isomerización.

- 5 En una forma de realización preferida de modo particular del procedimiento de acuerdo con la invención, se somete el 3-pentenitrilo obtenido en la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, dado el caso después de una isomerización del 2-metil-3-butenonitrilo obtenido en paralelo de acuerdo con la forma de realización descrita anteriormente, a otra hidrocianuración en presencia de por lo menos un ácido Lewis, hasta dar adipodinitrilo. Las condiciones de procedimiento que van a ser aplicadas aquí son de por sí conocidas. También en esta hidrocianuración se usa un catalizador de níquel (0) con ligandos que tienen fósforo. Por ello para un procedimiento económico, se ofrece interconectar mutuamente los circuitos de catalizador usados en las respectivas hidrocianuraciones, de modo que también en la segunda hidrocianuración se use el mismo sistema de catalizador que en la primera hidrocianuración. En el documento DE-A-102 004 004 682 se describe una forma de operar correspondiente. Puesto que el procedimiento de acuerdo con la invención hace ahora posible ejecutar una hidrocianuración de 1,3-butadieno con ácido Lewis, no es necesaria una costosa separación cuantitativa del ácido Lewis como se presupuestaba hasta hoy, de la segunda hidrocianuración de 3-pentenitrilo antes del uso en la primera hidrocianuración de 1,3-butadieno, por uso de un exceso de 1,3-butadieno. Con ello, en la presente invención es suficiente preferiblemente una extracción simple, para la separación del dinitrilo después de la segunda hidrocianuración.
- 10
- 15
- 20 En caso que se ejecute una isomerización, entonces se prefiere de modo particular que en la primera y la segunda hidrocianuración se use el mismo sistema de catalizador que en la isomerización. Por la posibilidad de admitir un ácido Lewis en la primera hidrocianuración sin pérdida de selectividad, puede reducirse la extracción de catalizador.

La presente invención es aclarada en más detalle en virtud de los siguientes ejemplos de realización.

Ejemplo: hidrocianuración continua de BD hasta 2M3BN/3PN

25 En los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

HCN: cianuro de hidrógeno

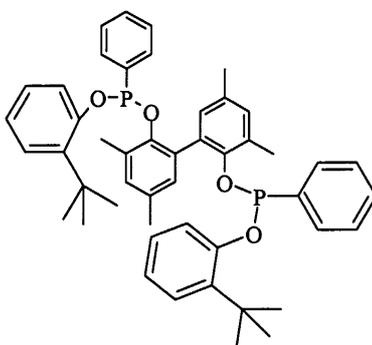
3PN: 3-pentenitrilo

MGN: metilglutardinitrilo

2M3BN: 2-metil-3-butenonitrilo

30 BD: 1,3-butadieno

THF: tetrahidrofurano



Ligando 1

Ejemplo 1: (Relación BD/HCN = 1/1)

- 35 Se alimentan 1,65 mol de 1,3-butadieno, 1,65 mol de HCN y 4 mmol de Ni en forma de una solución de catalizador, consistente en 1 mmol de Ni(0), 2 mmol de ligando 1 y 4 mmol de m-/p-toluilfosfito, disueltos en 3-pentenitrilo, por hora a un reactor a presión (presión: 15 bar, temperatura interior 90 °C, tiempo de residencia: 40 min/reactor). La transformación de HCN es cuantitativa de acuerdo con el análisis de masas (titulación según Volhard). Se determina la relación 2M3BN/3PN de la descarga de reacción por cromatografía GC (porcentaje de superficie de

GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/0.76. El rendimiento referido a HCN es: 87.7 % pentenonitrilo, 10.4 % MGN, 1.7 % 2M2BN.

Ejemplo 2: (Relación BD/HCN = 1.25/1)

5 Se alimentan 1,9 mol de 1,3-butadieno, 1,5 mol de HCN y 5.4 mmol de Ni en forma de una solución de catalizador, consistente en 1 mmol de Ni(0), 2 mmol de ligando 1 y 4 mmol de m-/p-toluilfosfito, disueltos en 3-pentenonitrilo, por hora a un reactor a presión (presión: 15 bar, temperatura interior 90 °C, tiempo de residencia: 40 min/reactor). La transformación de HCN es cuantitativa de acuerdo con el análisis de masas (titulación según Volhard). Se determina la relación 2M3BN/3PN de la descarga de reacción por cromatografía GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/0.73. El rendimiento referido a HCN es 94.6 % pentenonitrilo, 4.0 MGN, 1.3 %
10 2M2BN.

Ejemplo 3: (Relación BD/HCN = 1.5/1)

15 Se alimentan 2,45 mol de 1,3-butadieno, 1,65 mol de HCN y 4 mmol de Ni en forma de una solución de catalizador, consistente en 1 mmol de Ni(0), 2 mmol de ligando 1 y 4 mmol de m-/p-toluilfosfito, disueltos en 3-pentenonitrilo, por hora a un reactor a presión (presión: 15 bar, temperatura interior 90 °C, tiempo de residencia: 33 min/reactor). La transformación de HCN es cuantitativa de acuerdo con el análisis de masas (titulación según Volhard). Se determina la relación 2M3BN/3PN de la descarga de reacción por cromatografía GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/0.73. El rendimiento referido a HCN es 95.9 % pentenonitrilo, 1.3 MGN, 2.1 %
20 2M2BN.

Ejemplo: síntesis e isomerización de una descarga continua del reactor

20 Ejemplo 4: (sin separación de butadieno)

De una solución de catalizador, consistente en 0.56 % de Ni(0), 62.2 % de 3PN y 37,24 % de ligando 1, se toman 2 mmol de Ni(0), se les añaden 611 mmol de BD, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 81 min. se dosifican ahora 400 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente por otros 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se determina además la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/1.36.
25

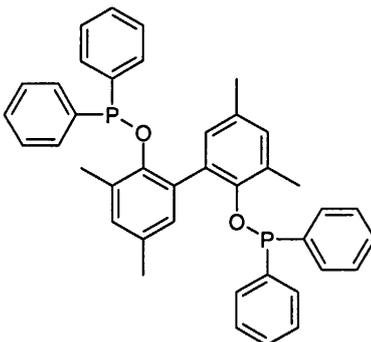
A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/ 3PN es 1/3.3.

30 Ejemplo 5: (con separación de butadieno)

De una solución de catalizador, consistente en 0.56 % de Ni(0), 62.2 % de 3PN y 37,24 % de ligando 1, se toman 2 mmol de Ni(0), se les añaden 705 mmol de BD, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 72 min. se dosifican ahora 411 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente por otros 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa por
35 destilación el exceso de BD ahora a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/1.4.

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/13.2.

40 Ejemplo 6: (sin separación de butadieno)



Ligando 2

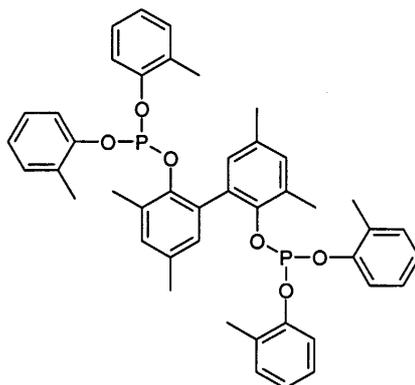
5 A 6 mmol de ligando 2, se añaden 2 mmol de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y 581 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 85 min. se dosifican ahora 407 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se determina además la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/0.55.

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/ 3PN es 1/1.2.

10 **Ejemplo 7: (con separación de butadieno)**

15 A 6 mmol de ligando 2, se añaden 2 mmol de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y 583 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Se dosifican ahora durante 105 min. 411 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa por destilación ahora el exceso de BD a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/0.6.

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN, directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/8.9.

20 **Ejemplo 8: (sin separación de butadieno)**

Ligando 3

25 A 6.3 mmol de ligando 3, se añaden 2 mmol de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y 581 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 85 min. se dosifican ahora 407 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa por destilación ahora el exceso de BD a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/2.4.

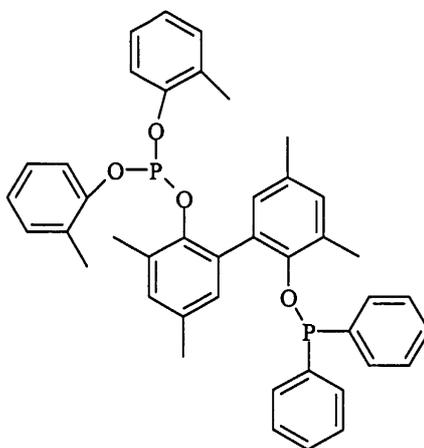
30 A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/ 3PN es 1/4.3.

Ejemplo 9: (con separación de butadieno)

35 A 6 mmol de ligando 3, se añaden 2 mmol de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ y 606 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 76 min. se dosifican ahora 400 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa por destilación ahora el exceso de BD a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/2.8.

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/20.

Ejemplo 10: (sin separación de butadieno)



Ligando 4

5

A 2.6 mmol de ligando 4, se añaden 0.84 mmol de Ni(COD)₂ y 612 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 80 min. se dosifican ahora 389 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa ahora por destilación el exceso de BD a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/1.3.

10

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 120 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/5.2.

15

Ejemplo 11: (con separación de butadieno)

A 2.7 mmol de ligando 3, se añaden 0.89 mmol de Ni(COD)₂ y 655 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. durante 70 min. Se dosifican ahora 414 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se separa ahora por destilación el exceso de BD a 100 mbar y 50 °C y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1.3/1.

20

A continuación se calienta la carga total a 115 °C por 65 min., para formar el isómero de 2M3BN directamente hasta 3PN. Se toma una muestra y se determina la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje de superficie de GC). La relación 2M3BN/3PN es 1/20.

25

Ejemplo: hidrocianuración de BD en presencia de un LS

Ejemplo 12:

A 1.64 mmol de ligando 3, se añaden 0.55 mol de Ni(COD)₂, 0.55 mmol de ZnCl₂ y 380 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 100 min. se dosifican ahora 253 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se determina además la relación 2M3BN/3PN en forma cromatográfica por GC (porcentaje en peso por GC, estándar interno: etilbenceno). La relación 2M3BN/3PN es 1/1.1. Se formó 0.2 % de MGN.

30

Ejemplo 13:

A 1.72 mmol de ligando 4, se añaden 0.56 mol de Ni(COD)₂, 0.57 mmol de ZnCl₂ y 402 mmol de BD en THF, se colocan en un autoclave de vidrio a 25 °C y se calienta a 90 °C. Durante 52 min. se dosifican ahora 259 mmol de HCN en THF, se agita adicionalmente durante 60 min. a 90 °C y se toma una muestra. La transformación de HCN es cuantitativa (análisis de masas según Volhard). Se determina además la relación 2M3BN/3PN en forma

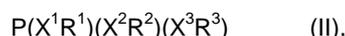
35

ES 2 665 340 T3

cromatográfica por GC (porcentaje en peso por GC, estándar interno: etilbenceno). La relación 2M3BN/3PN es 1.5/1. No se formó MGN.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrocianuración continua de 1,3-butadieno en presencia de por lo menos un catalizador, **caracterizado porque** como catalizadores se usan catalizadores de níquel (0), que están estabilizados con ligandos de quelato que tienen fósforo, 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una relación molar de 1,6 - 1,1 a 1 y porque la hidrocianuración continua es ejecutada adicionalmente en presencia de por lo menos un ácido Lewis.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador de níquel (0) está saturado con ligandos de quelato que tienen fósforo, en el que los ligandos de quelato que tienen fósforo son elegidos de entre el grupo consistente en fosfitos, fosfinas, fosfonitos, fosfinitos y fosfinitofosfitos bidentados.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por** las siguientes etapas del procedimiento:
- (a) hidrocianuración continua de 1,3-butadieno en presencia de por lo menos un catalizador de níquel (0) con ligandos de quelato y dado el caso en presencia de por lo menos un ácido Lewis, en el que se usan 1,3-butadieno y cianuro de hidrógeno en una relación molar de 1,6 - 1,1 a 1 y se obtiene una mezcla 1 que contiene 3-pentenitrilo y 2-metil-3-butenonitrilo;
- (c) isomerización continua de 2-metil-3-butenonitrilo, que está presente en la mezcla 1, en por lo menos un catalizador de isomerización disuelto o disperso, hasta dar 3-pentenitrilo, en el que se tiene como resultado una mezcla 2.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el 3-pentenitrilo obtenido en la etapa (c) del procedimiento es hidrocianurado en presencia de por lo menos un catalizador de (0) con ligandos que tienen fósforo.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado porque** la isomerización en la etapa (c) del procedimiento ocurre mediante calentamiento de la mezcla 1 a 80 a 125 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** la isomerización continua ejecutada en la etapa (c) del procedimiento, es realizada en presencia de por lo menos un ácido Lewis.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** entre la etapa (a) del procedimiento y la etapa (c) del procedimiento corre la siguiente etapa (b) del procedimiento:
- (b) eliminación por destilación de 1,3-butadieno de la mezcla 1.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** el catalizador de isomerización usado en la etapa (c) del procedimiento es el catalizador de níquel (0) con ligandos de quelato usado en la etapa (a) del procedimiento.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la hidrocianuración es ejecutada en presencia de ligandos adicionales monodentados que tienen fósforo, elegidos de entre el grupo consistente en fosfinas, fosfitos, fosfinitos y fosfonitos.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como ligando adicional monodentado que tiene fósforo se usa un ligando de la fórmula II



en la cual

X^1 , X^2 , X^3 son independientemente uno de otro, oxígeno o enlace individual y R^1 , R^2 , R^3 son independientemente uno de otro, radicales orgánicos iguales o diferentes, o sus mezclas.

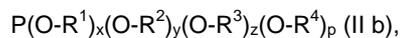
11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizado porque** se usan compuestos de las fórmulas IIa



en el que w, x, y y z son un número natural y son válidas las siguientes condiciones:

$$w + x + y + z = 3 \quad y \leq w, z$$

12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** el ligando adicional monodentado que tiene fósforo del complejo de níquel (0) y/o el ligando adicional monodentado que tiene fósforo libre, son elegidos de entre tritoluilsfosfito así como los fosfitos de la fórmula IIb



- 5 en la que R^1 , R^2 y R^3 son independientemente uno de otro o-isopropil-fenilo, m-toluilo y p-toluilo, R^4 es fenilo; x es 1 o 2, y y, z, p son independientemente uno de otro 0, 1 o 2 teniendo como condición que $x + y + z + p = 3$, y sus mezclas.