



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 000**

51 Int. Cl.:
B01J 27/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04722843 .2**

86 Fecha de presentación : **24.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1610893**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **Sistema apropiado como catalizador para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica.**

30 Prioridad: **31.03.2003 DE 103 14 761**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Bartsch, Michael;
Baumann, Robert;
Haderlein, Gerd;
Flores, Miguel Angel;
Jungkamp, Tim;
Luyken, Hermann;
Scheidel, Jens;
Siegel, Wolfgang y
Molnar, Ferenc**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 284 000 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

Sistema apropiado como catalizador para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica.

5 La presente invención se refiere a un sistema apropiado como catalizador para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica, que contiene

a) Ni(0),

10 b) Ni(0) como ligando compuesto complejante que contiene fósforo trienlazante,

c) un ácido de Lewis, y

d) un compuesto de la fórmula $M R_n$,

15 representando

M: Al o Ti

20 R: restos alcoxi monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alcoxi, adicionalmente en el caso de $M = Al$ R restos alquilo monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alquilo, o pudiendo estar puenteados uno o varios restos alquilo con uno o varios restos alcoxi citados anteriormente,

25 n: valencia de M.

Además se refiere a un procedimiento para el hidrocianado de un compuesto con insaturación olefínica en presencia de tal sistema.

30 Son conocidos procedimientos para el hidrocianado de un nitrilo con insaturación olefínica, en especial la obtención de adipodinitrilo mediante hidrocianado de un compuesto con insaturación olefínica, como 2-cis-pentenitrilo, 2-trans-pentenitrilo, 3-cis-pentenitrilo, 3-trans-pentenitrilo, 4-pentenitrilo, E-2-metil-2-butenitrilo, Z-2-metil-2-butenitrilo, 2-metil-3-butenitrilo, o sus mezclas, en presencia de un sistema catalizador, que contiene un ácido de Lewis y un compuesto complejo que contiene un compuesto fosforado apropiado como ligando, como un compuesto monodentado, preferentemente multidentado, en especial bidentado, cuya coordinación con un átomo central se efectúa a través de un átomo de fósforo, que se puede presentar como fosfina, fosfito, fosfonito o fosfinito, o sus mezclas, y un átomo central, preferentemente níquel, cobalto o paladio, en especial níquel, de modo especialmente preferente en forma de níquel (0), a modo de ejemplo por la US 3.496.217, la US 3.496.218, US 4.705.881, la US 4.774.353, la US 4.874.884, la US 5.773.637, la US 6.127.567, la US 6.171.996 B1 y la US 6.380.421 B1.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un sistema apropiado como catalizador para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica, que presenta un rendimiento espacio-tiempo en producto de hidrocianado mejorado frente a los sistemas conocidos.

45 Por consiguiente se encontró el sistema definido al inicio, así como un procedimiento para el hidrocianado de un compuesto con insaturación olefínica en presencia de tal sistema.

La obtención de sistemas catalizadores que contienen Ni(0) es conocida en sí, y se puede efectuar según procedimientos conocidos en sí para los fines de la presente invención.

Además, el sistema contiene adicionalmente un compuesto apropiado como ligando para Ni(0), que presenta al menos un átomo de fósforo trienlazante, o una mezcla de tales compuestos.

55 En una forma de ejecución preferente se puede emplear como tal compuesto apropiado como ligando un compuesto de la fórmula



60 En el sentido de la presente invención se entiende por este compuesto un compuesto aislado o una mezcla de diferentes compuestos de la fórmula citada anteriormente.

X^1, X^2, X^3 , independientemente entre sí, pueden representar oxígeno o un enlace sencillo.

65 Si todos los grupos X^1, X^2 y X^3 representan enlaces aislados, el compuesto (I) representa una fosfina de la fórmula $P(R^1 R^2 R^3)$, con los significados citados para R^1, R^2 y R^3 en esta descripción.

ES 2 284 000 T3

Si dos de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representan enlaces aislados, y uno representa oxígeno, el compuesto (I) representa un fosfinito de la fórmula $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados citados para R^1 , R^2 y R^3 en esta descripción.

5 Si uno de los grupos X^1 , X^2 y X^3 representa un enlace sencillo y dos representan oxígeno, el compuesto (I) representa un fosfonito de la fórmula $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ o $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ o $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ con los significados citados para R^1 , R^2 y R^3 en esta descripción.

10 En una forma de ejecución preferente, todos los grupos X^1 , X^2 y X^3 representarán oxígeno, de modo que el compuesto (I) constituirá ventajosamente un fosfito de la fórmula $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$, con los significados citados para R^1 , R^2 y R^3 en esta descripción.

Según la invención, R^1 , R^2 , R^3 , independientemente entre sí, representan restos orgánicos iguales o diferentes.

15 Como R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, entran en consideración restos alquilo, ventajosamente 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-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, 1-naftilo, 2-naftilo o hidrocarbilo, ventajosamente con 1 a 20 átomos de carbono, como 1,1'-difenol, 1,1'-binaftol.

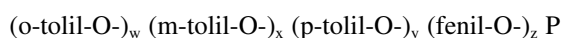
20 Los grupos R^1 , R^2 y R^3 pueden estar unidos directamente entre sí, es decir, no únicamente a través del átomo de fósforo central. De modo preferente, los grupos R^1 , R^2 y R^3 no están unidos directamente entre sí.

En una forma de ejecución preferente entran en consideración como grupos R^1 , R^2 y R^3 restos seleccionados a partir del grupo constituido por fenilo, o-tolilo, m-tolilo y p-tolilo.

25 En este caso, en una forma de ejecución especialmente preferente como máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 serán grupos fenilo.

En otra forma de ejecución preferente, como máximo dos de los grupos R^1 , R^2 y R^3 serán grupos o-tolilo.

30 Como compuestos especialmente preferentes se pueden emplear aquellos de la fórmula



35 con w, x, y, z un número natural

$$\text{con } w + x + y + z = 3 \text{ y}$$

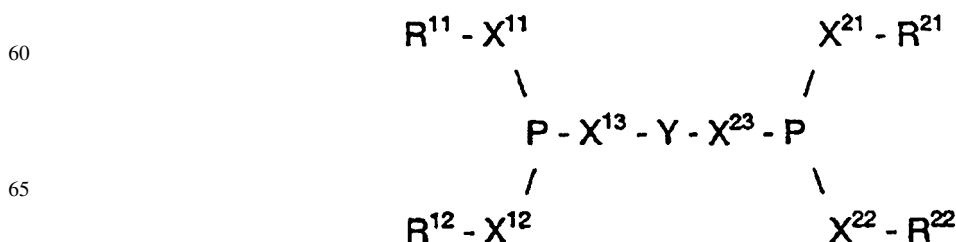
40 w, z menores o iguales a 2

como (p-tolil-O)-(fenil)₂P, (m-tolil-O)(fenil)₂P, (o-tolil-O) (fenil)₂P, (p-tolil-O)₂(fenil)P, (m-tolil-O)₂ (fenil)P, (o-tolil-O)₂(fenil)P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)(fenil)P, (o-tolil-O) (p-tolil-O)(fenil)P, (o-tolil-O) (m-tolil-O)(fenil)P, (p-tolil-O)₃P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)₂P, (o-tolil-O)(p-tolil-O)₂P, (m-tolil-O)₂(p-tolil-O)P, (o-tolil-O)₂(p-tolil-O)P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)P, (m-tolil-O)₃P, (o-tolil-O)(m-tolil-O)₂P (o-tolil-O)₂(m-tolil-O)P, o mezclas de tales compuestos.

50 A modo de ejemplo, se pueden obtener mezclas que contienen (m-tolil-O)₃P, (m-tolil-O)₂ (p-tolil-O)P, (m-tolil-O)(p-tolil-O)₂P y (p-tolil-O)₃P mediante reacción de una mezcla que contiene m-cresol y p-cresol, en especial en proporción molar 2:1, como se producen en la elaboración por destilación de petróleo, con un trihalogenuro de fósforo, como tricloruro de fósforo.

Tales compuestos y su obtención son conocidos en sí.

55 En otra forma de ejecución preferente se puede emplear como compuesto apropiado como ligando para Ni(0) aquellos de la fórmula



ES 2 284 000 T3

con

X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} , independientemente entre sí, oxígeno o enlace sencillo,

5 R^{11} , R^{12} , independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes, aislados o puenteados,

R^{21} , R^{22} , independientemente entre sí, restos orgánicos iguales o diferentes, aislados o puenteados,

Y grupo puente.

10

En el sentido de la presente invención se entiende por tal compuesto un compuesto aislado, o una mezcla de diversos compuestos de la fórmula citada anteriormente.

15 En una forma de ejecución preferente, X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} pueden representar oxígeno. En tal caso, el grupo puente Y está enlazado a grupos fosfito.

20 En otra forma de ejecución preferente, X^{11} y X^{12} pueden representar oxígeno, y X^{13} puede representar un enlace sencillo, o X^{11} y X^{13} representan oxígeno y X^{12} representa un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{11} , X^{12} y X^{13} es átomo central de un fosfonito. En tal caso, X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar oxígeno, o X^{21} y X^{22} representan oxígeno y X^{23} representa un enlace sencillo, o X^{21} y X^{23} representan oxígeno y X^{22} representa un enlace sencillo, o X^{23} representa oxígeno y X^{21} y X^{22} representan un enlace sencillo, o X^{21} representa oxígeno y X^{22} y X^{23} representan un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{21} , X^{22} y X^{23} es átomo central de un fosfito, fosfonito, fosfinito o fosfina, preferentemente un fosfonito.

25 En otra forma de ejecución preferente, X^{13} puede representar oxígeno, y X^{11} y X^{12} pueden representar un enlace sencillo, o X^{11} puede representar oxígeno y X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo central de fósforo rodeado de X^{11} , X^{12} y X^{13} es átomo central de un fosfinito. 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 sencillo, o X^{21} puede representar oxígeno y X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, o X^{21} , X^{22} y X^{23} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{21} , X^{22} y X^{23} es átomo central de un fosfito, fosfinito o fosfina, preferentemente de un fosfinito.

30 En otra forma de ejecución preferente, X^{11} , X^{12} y X^{13} pueden representar un enlace sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{11} , X^{12} y X^{13} es 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 sencillo, de modo que el átomo de fósforo rodeado de X^{21} , X^{22} y X^{23} puede ser átomo central de un fosfito o fosfina, preferentemente de una fosfina.

35 Como grupo puente Y entran en consideración grupos arilo sustituidos ventajosamente, a modo de ejemplo con alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o no sustituidos, preferentemente aquellos con 6 a 20 átomos de carbono en el sistema aromático, en especial pirocatecol, bis(fenol) o bis(naftol).

45 Independientemente entre sí, los restos R^{11} y R^{12} pueden representar restos orgánicos iguales o diferentes. Como restos R^{11} y R^{12} entran en consideración ventajosamente restos arilo, preferentemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos o mono- o polisustituidos, en especial por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

50 Independientemente entre sí, los restos R^{21} y R^{22} pueden representar restos orgánicos iguales o diferentes. Como restos R^{21} y R^{22} entran en consideración ventajosamente restos arilo, preferentemente aquellos con 6 a 10 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos, en especial por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, como flúor, cloro, bromo, alquilo halogenado, como trifluorometilo, arilo, como fenilo, o grupos arilo no sustituidos.

55 Los restos R^{11} y R^{12} pueden estar aislados o puenteados.

Los restos R^{21} y R^{22} pueden estar aislados o puenteados.

60 Los restos R^{11} , R^{12} , R^{21} y R^{22} pueden estar aislados en su totalidad, puenteados y aislados a dos, o los cuatro puenteados del modo descrito.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.723.641 de la fórmula I, II, III, IV y V.

65 En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.512.696 de la fórmula I, II, III, IV, V, VI y VII, en especial los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 31 de la misma.

ES 2 284 000 T3

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.821.378 de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV y XV, en especial los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 73 de la misma.

5 En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.512.695 de la fórmula I, II, III, IV, V y VI, en especial los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 6 de la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.981.772 de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII y XIV, en especial los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 66 de la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 6.127.567, y los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 29 de la misma.

15 En una forma de ejecución preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 6.020.516 de la fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX y X, en especial los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 33 de la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.959.135, y los compuestos empleados en los ejemplos 1 a 13 de la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.847.191 de la fórmula I, II y III.

25 En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la US 5.523.453, en especial los compuestos representados en la fórmula 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21 en la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la WO 01/14392, preferentemente los compuestos representados en la fórmula V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXIII en la misma.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la WO 98/27054.

35 En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la WO 99/13983.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la WO 99/64155.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la solicitud de patente alemana sin examinar DE 10038037.

45 En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los compuestos citados en la solicitud de patente alemana sin examinar DE 10046025

Tales compuestos y su obtención son conocidos en sí.

50 En otra forma de ejecución preferente se puede emplear una mezcla de uno o varios de los compuestos citados anteriormente apropiados como ligando para Ni(0), y uno o varios compuestos apropiados como ligando para Ni(0), que contienen dos átomos de fósforo.

En este caso, en especial la proporción del primer componente respecto al segundo componente se puede situar en el intervalo de 4/1 a 1/1 mol/mol.

En una forma de ejecución especialmente preferente entran en consideración los sistemas citados en la solicitud de patente internacional PCT/EP02/07888, que contienen Ni(0) y tales mezclas.

60 Además, el sistema contiene un ácido de Lewis.

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

65 En este caso, como ácido de Lewis, entran en consideración compuestos metálicos inorgánicos u orgánicos, en los que el catión es seleccionado a partir del grupo constituido por escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, cobre, cinc, boro, aluminio, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, cadmio, renio y estaño. Los ejemplos incluyen $ZnBr_2$, ZnI_2 , $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuCl_2$, $CuCl$, $Cu(O_3SCF_3)_2$, $CoCl_2$, CoI_2 , FeI_2 , $FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_2(THF)_2$, $TiCl_4(THF)_2$,

ES 2 284 000 T3

TiCl₄, TiCl₃, ClTi(O-i-propil)₃, MnCl₂, ScCl₃, AlCl₃, (C₈H₁₇)AlCl₂, (C₈H₁₇)₂AlCl, (i-C₄H₉)₂AlCl, (C₆H₅)₂AlCl, (C₆H₅)₃AlCl₂, ReCl₅, ZrCl₄, NbCl₅, VCl₃, CrCl₂, MoCl₅, YCl₃, CdCl₂, LaCl₃, Er(O₃SCF₃)₃, Yb(O₂CCF₃)₃, SmCl₃, B(C₆H₅)₃, TaCl₅, como se describen, a modo de ejemplo, en la US 6.127.567, la US 6.171.996 y la US 6.380.421. Además entran en consideración sales metálicas, como ZnCl₂, CoI₂ y SnCl₂, y compuestos organometálicos, como RAlCl₂, R₂AlCl, RSnO₃SCF₃ y R₃B, siendo R un grupo alquilo o arilo, como se describen, a modo de ejemplo, en la US 3.496.217, la US 3.496.218 y la US 4.774.353. Además, según la US 3.773.809 se puede emplear como promotor un metal en forma catiónica, seleccionado a partir del grupo constituido por cinc, cadmio, berilio, aluminio, galio, indio, talio, titanio, zirconio, hafnio, erbio, germanio, estaño, vanadio, niobio, escandio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, paladio, torio, hierro y cobalto, preferentemente cinc, cadmio, titanio, estaño, cromo, hierro, aluminio y cobalto, pudiéndose seleccionar a la parte aniónica del compuesto a partir del grupo constituido por halogenuros, como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, aniones de ácidos grasos inferiores con 2 a 7 átomos de carbono, HPO₃²⁻, H₃PO₂⁻, CF₃COO⁻, C₇H₁₅OSO₂⁻ o SO₄²⁻. Además, en la US 3.773.809 se citan como promotores apropiados borohidruros, organoborohidruros y boratos de la fórmula R₃B y B(OR)₃, seleccionándose R a partir del grupo constituido por hidrógeno, radicales arilo con 6 a 18 átomos de carbono, radicales arilo substituidos con grupos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono, y radicales arilo substituidos con grupos alquilo con 1 a 7 átomos de carbono ciano-substituidos, ventajosamente trifenilboro. Además, como se describe en la US 4.874.884, se pueden emplear cantidades de ácidos de Lewis eficaces de manera sinérgica para aumentar la actividad del sistema catalizador. Los promotores apropiados se pueden seleccionar, a modo de ejemplo, a partir del grupo constituido por CdCl₂, FeCl₂, ZnCl₂, B(C₆H₅)₃ y (C₆H₅)₃SnX, con X=CF₃SO₃, CH₃C₆H₄SO₃ o (C₆H₅)₃BCN, citándose para la proporción de promotor respecto a níquel un intervalo de aproximadamente 1:16 a aproximadamente 50:1 de modo preferente.

En el sentido de la presente invención, el concepto ácido de Lewis comprende también los promotores citados en la US 3.496.217, la US 3.496.218, la US 4.774.353, la US 4.874.884, la U-S 6.127.567, la US 6.171.996 y la US 6.380.421.

Como ácidos de Lewis especialmente preferentes, entre los citados entran en consideración especialmente sales metálicas, de modo especialmente preferente halogenuros metálicos, como fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros, en especial cloruros, de los cuales son especialmente preferentes a su vez cloruro de cinc, cloruro de hierro(II) y cloruro de hierro(III).

Según la invención, el sistema contiene un compuesto d) de la fórmula M R_n

M: Al o Ti

R: restos alcoxi monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alcoxi, adicionalmente en el caso de M = Al R restos alquilo monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alquilo, o pudiendo estar puenteados uno o varios restos alquilo con uno o varios restos alcoxi citados anteriormente,

n: valencia de M.

En el sentido de la presente invención se entiende por un compuesto d) un compuesto aislado, así como también una mezcla de diferentes compuestos de tal naturaleza, pudiéndose diferenciar los distintos compuestos en el tipo de M, el tipo de R, o ambos.

Según la invención, M representa aluminio o titanio, debiendo ascender la valencia n de aluminio en el compuesto d) ventajosamente a tres, y la valencia n de titanio en el compuesto d) ventajosamente a tres o cuatro, en especial cuatro. En el sentido de la definición de n se entiende por la valencia el número de restos R en M, independientemente del índice de oxidación de M calculable para la respectiva estructura M R_n en el compuesto d).

Para el caso de que M represente titanio, R representa restos alcoxi monovalentes iguales o diferentes, preferentemente iguales, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alcoxi, preferentemente para restos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, como metoxi, etoxi, 1-propoxi, 2-propoxi, 1-n-butoxi, 2-n-butoxi, 1-i-butoxi o 2-i-butoxi, preferentemente Ti(OMe)₄, Ti(OEt)₄, Ti(O-i-Pr)₄, Ti(O-n-Pr)₄, en especial Ti(O-i-Pr)₄.

En una forma de ejecución preferente, el compuesto d) puede representar un tetraalcoxilato de titanio, en especial Ti(O-i-Pr)₄.

Para el caso de que M represente aluminio, R constituye restos alcoxi monovalentes iguales o diferentes, preferentemente iguales, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alcoxi, preferentemente restos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, como metoxi, etoxi, 1-propoxi, 2-propoxi, 1-n-butoxi, 2-n-butoxi, 1-i-butoxi o 2-i-butoxi, preferentemente Al(OMe)₃, Al(OEt)₃, Al(O-i-Pr)₃, Al(O-s-Bu)₃, en especial Al(O-s-Bu)₃, o restos alquilo monovalentes iguales o diferentes, preferentemente iguales, pudiendo estar puenteados varios restos alquilo entre sí, o uno o varios restos alquilo pueden estar puenteados con uno o varios de los restos alcoxi citados anteriormente, preferentemente restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, 1-i-butilo o 2-i-butilo, preferentemente Me₃Al, Et₃Al, i-Pr₃Al, Bu₃Al, en especial Et₃Al, o tales restos alcoxi-alquilo mixtos.

ES 2 284 000 T3

En una forma de ejecución preferente, el compuesto d) puede representar un trialcoxilato de aluminio, en especial $\text{Al}(\text{O}-s\text{-Bu})_3$.

En otra forma de ejecución preferente, el compuesto d) puede representar un trialquilaluminio, en especial Et_3Al .

Ventajosamente, el compuesto d), referido a Ni se puede emplear en cantidades de 0,01 a 2, preferentemente 0,01 a 1,5, en especial 0,01 a 1 mol/mol (peso/peso).

La obtención de sistemas catalizadores que contienen los componentes a), b) y c) es conocida en sí, la obtención del sistema según la invención se puede efectuar correspondientemente a estos procedimientos conocidos en sí.

En el procedimiento para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica en presencia de sistemas catalizadores que contienen Ni(0), según la invención se pueden emplear ventajosamente los presentes sistemas, catalizadores que contienen compuestos a), b), c) y d) como Ni(0).

En el sentido de la presente invención se entiende por compuesto con insaturación olefínica tanto un compuesto aislado con insaturación olefínica, como también una mezcla de tales compuestos con insaturación olefínica.

Como compuesto con insaturación olefínica entran en consideración compuestos que presentan uno o varios, como dos, tres o cuatro, preferentemente uno o dos, en especial un doble enlace carbono-carbono. El compuesto con insaturación olefínica puede representar ventajosamente un alqueno ramificado o no ramificado, preferentemente con 2 a 10 átomos de carbono, o un arilalqueno, como un monoarilalqueno o bisarilalqueno, preferentemente con 2 a 10 átomos de carbono en el esqueleto de alqueno.

Tales compuestos con insaturación olefínica pueden no estar substituidos.

En una forma de ejecución preferente se puede emplear un compuesto substituido con insaturación olefínica, preferentemente un compuesto con insaturación olefínica que contiene un grupo funcional seleccionado a partir del grupo constituido por $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^{31}$, $-\text{CONR}^{32}\text{R}^{33}$ con R^{31} , R^{32} , R^{33} : independientemente entre sí, en el caso de R^{32} y R^{33} iguales o diferentes, H o alquilo, preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, 1-i-butilo o 2-i-butilo.

En otra forma de ejecución preferente se puede emplear como compuesto substituido con insaturación olefínica un compuesto de la fórmula $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{-X}$ con X: grupo funcional seleccionado a partir del grupo constituido por $-\text{CN}$, $-\text{COOR}^{41}$, $-\text{CONR}^{42}\text{R}^{43}$ con R^{41} , R^{42} , R^{43} : independientemente entre sí, en el caso de R^{42} y R^{43} iguales o diferentes, H o alquilo, preferentemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo 1-i-butilo o 2-i-butilo.

En otra forma de ejecución preferente se puede emplear como compuesto con insaturación olefínica un pentenonitrilo ramificado, preferentemente lineal, como 2-cis-pentenonitrilo, 2-trans-pentenonitrilo, 3-cis-pentenonitrilo, 3-trans-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, E-2-metil-2-butenonitrilo, Z-2-metil-2-butenonitrilo, 2-metil-3-butenonitrilo, o sus mezclas.

En una forma de ejecución especialmente preferente entra en consideración como compuesto con insaturación olefínica 3-pentenonitrilo, como 3-cis-pentenonitrilo o 3-trans-pentenonitrilo, 4-pentenonitrilo, o sus mezclas.

Tales pentenonitrilos se pueden obtener según procedimientos conocidos en sí, a modo de ejemplo mediante hidrocianado de butadieno en presencia de catalizadores que contienen Ni(0).

Los procedimientos para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica en presencia de sistemas catalizadores que contienen Ni(0) son conocidos en sí. Los procedimientos según la invención se pueden llevar a cabo correspondientemente a estos procedimientos conocidos en sí.

El adipodinitrilo ("ADN") obtenible como producto en tal hidrocianado, o los compuestos obtenibles mediante hidrogenado de ADN 6-aminocapronitrilo ("ACN") y hexametildiamina ("HMD") se pueden emplear para la obtención de poliamidas, en especial nylon 6 y nylon 6.6.

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Todos los ejemplos y ejemplos comparativos se llevaron a cabo en una atmósfera de gas de protección de argón.

Níquel (0)-(m-/p-tolilfosfito)₅₋₇ ("NTP") corresponde a una disolución constituida por un 2,35% en peso de níquel (0) con un 19% en peso de 3-pentenonitrilo ("3PN"), y un 78,65% en peso de m-/p-tolilfosfito con una proporción m/p de 2:1.

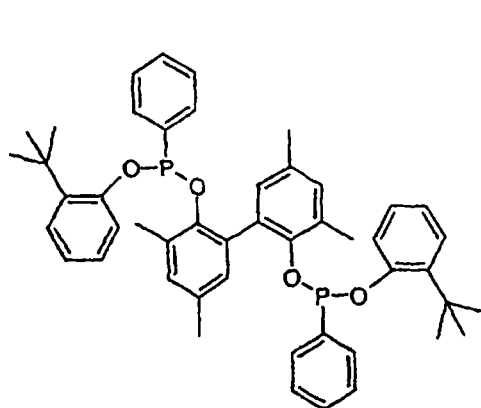
Como ligandos se emplearon:

5

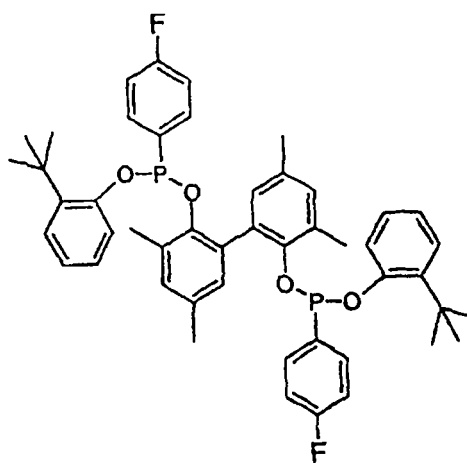
10

15

20



Ligando 1



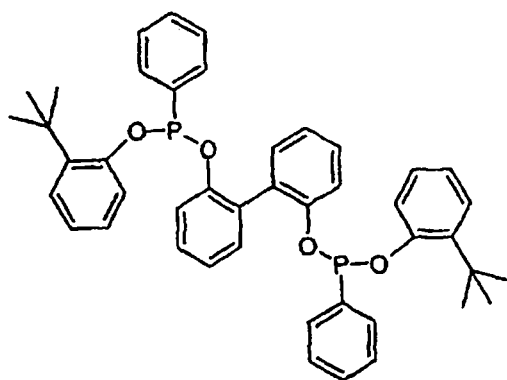
Ligando 2

25

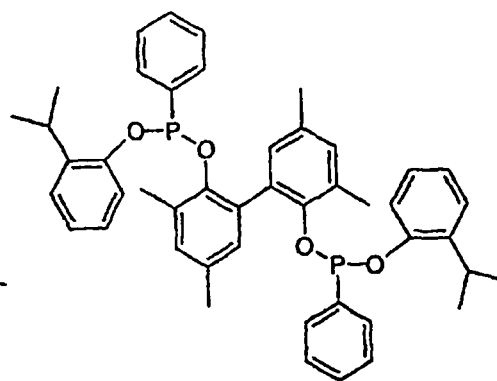
30

35

40



Ligando 3



Ligando 4

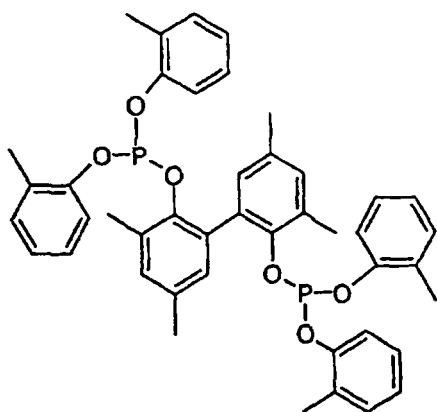
45

50

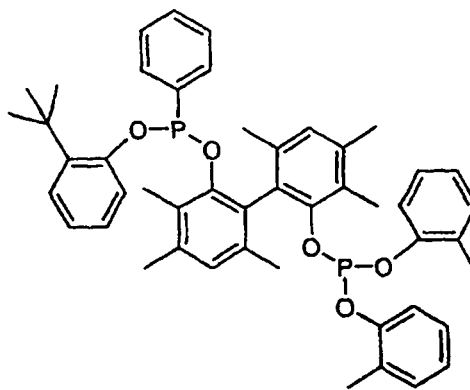
55

60

65



Ligando 5



Ligando 6

ES 2 284 000 T3

Además, "ADN" significa adipodinitrilo "4PN" significa 4-pentenitrilo y "Ni(COD)₂" significa complejo de Ni(0)-bis-ciclooctadieno.

Hidrocianado de 3PN respecto a ADN.

5

Ejemplo 1

(Comparativo)

10 0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 277 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 10 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

15

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
5,0	0,1	1,2	94,0

20

Ejemplo 2

25

(Comparativo)

0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 276 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 20 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

30

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
4,8	0,1	0,9	88,0

35

Ejemplo 3

(Comparativo)

45

0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 351 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 65 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

50

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
2,1	2,0	35,8	94,8

55

Ejemplo 4

60

(Según la invención)

0,47 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 303 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 140 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción,

65

ES 2 284 000 T3

y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

5

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
0,9	3,1	64,0	95,5

10 Ejemplo 5

(Comparativo)

0,47 mmoles de Ni(0)

15

Se mezcló 1 equivalente de Ni(COD)₂ con 3 equivalentes de ligando 1 y 1.000 equivalentes de 3PN, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 271 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 120 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

20

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
1,7	3,3	50,9	94,0

25

Ejemplo 6

30 (Según la invención)

0,47 mmoles de Ni(0)

35

Se mezcló 1 equivalente de Ni(COD)₂ con 3 equivalentes de ligando 1 y 1.000 equivalentes de 3PN se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 268 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 150 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

40

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
1,4	3,4	61,3	94,7

45

Ejemplo 7

(Comparativo)

50

0,38 mmoles de Ni(0)

55

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de FeCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 319 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 60 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

60

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
12,5	2,5	31,8	92,6

65

ES 2 284 000 T3

Ejemplo 8

(Según la invención)

5 *0,38 mmoles de Ni(0)*

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 0,35 equivalentes de Et₃Al y 1 equivalente de FeCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 324 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 110 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

15

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
1,5	3,5	50,9	93,5

Ejemplo 9

20 (Comparativo)

0,46 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de Ni(COD)₂ con 3 equivalentes de ligando 1 y 1.000 equivalentes de 3PN, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de FeCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 256 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 140 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

30

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
1,3	3,9	61,1	94,0

Ejemplo 10

35

(Según la invención)

0,4 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de Ni(COD)₂, con 3 equivalentes de ligando 1 y 1.000 equivalentes de 3PN se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 0,35 equivalentes de Et₃Al y 1 equivalente de FeCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 300 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 150 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

45

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
1,0	4,2	69,4	94,3

50

Ejemplo 11

(Comparativo)

55 *0,43 mmoles de Ni(0)*

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 10 equivalentes de Al(O-s-Bu)₃ y 1 equivalente de FeCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 294 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 15 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

65

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
1,8	0,1	0,2	

ES 2 284 000 T3

Ejemplo 12

(Según la invención)

5 0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 0,5 equivalentes de Al(O-s-Bu)₃ y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 361 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 80 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
1,8	3,7	51,9	93,4

20 Ejemplo 13

(Según la invención)

25 0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 73°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Ti(O-Bu)₄ y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 296 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 100 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
12,1	3,2	48,6	93,8

40 Ejemplo 14

(Comparativo)

45 0,3 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 300 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 70°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 260 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 minutos, se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

Min	4PN	AND
1	2,6	3,7
2	3,0	7,1
3	3,3	9,8
4	3,3	12,1
5	3,1	15,5
10	2,6	27,2

ES 2 284 000 T3

Ejemplo 15a

(Según la invención)

5 0,47 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 300 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 70°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 260 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 minutos, se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

15

20

Min	4PN	AND
1	1,9	3,6
2	2,2	4,5
3	2,4	7,7
4	2,6	10,9
5	2,6	11,5
10	1,5	25,4

25 Ejemplo 15b

(Según la invención)

30 0,42 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 300 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 1, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 70°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Al(O-s-Bu)₃ y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 265 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

40

45

Min	4PN	AND
1	2,7	3,2
2	3,1	5,2
3	3,3	7,8
4	3,4	9,6
5	3,3	11,9
10	2,5	23,9

50 Sinopsis comparativa

55

60

65

Contenido en 4PN [% en peso GC]			
	Ejemplo 14	Ejemplo 15a	Ejemplo 15b
Tiempo [min]	Sin adición	con Et ₃ Al	con Al-tri-s-butolato
1	2,6	1,9	2,7
2	3	2,2	3,1
3	3,3	2,4	3,3
4	3,3	2,6	3,4
5	3,1	2,6	3,3
10	2,6	1,5	2,5

ES 2 284 000 T3

Por lo tanto, los aditivos según la invención no muestran actividad de isomerizado en el sentido de la US 4.874.884 dentro de la exactitud de medida.

Contenido en ADN [% en peso GC]			
	Ejemplo 14	Ejemplo 15a	Ejemplo 15b
Tiempo [min]	Sin adición	<u>con Et₃Al</u>	con Al-tri-s-butilato
1	3,7	3,6	3,2
2	7,1	4,5	5,2
3	9,8	7,7	7,8
4	12,1	10,9	9,6
5	15,5	11,5	11,9
10	27,2	25,4	23,9

Por lo tanto, los aditivos según la invención no muestran ninguna influencia de la velocidad de reacción de hidrocianado en el sentido de la US 4.874.884 dentro de la exactitud de medida.

Ejemplo 16

(Comparativo)

0,29 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 2, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 314 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 50 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
1,8	1,5	25,0	94,4

Ejemplo 17

(Según la invención)

0,29 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 2, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 340 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 135 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
0,5	3,1	70,8	95,8

Ejemplo 18

(Comparativo)

0,43 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 3, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 297 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 65 minutos, la

ES 2 284 000 T3

carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

5

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
2,2	3,2	27,0	89,4

Ejemplo 19

10

(Según la invención)

0,43 mmoles de Ni(0)

15

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 3, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 335 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 160 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

20

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
0,6	8,5	70,8	89,3

25

Ejemplo 20

30

(Comparativo)

0,22 mmoles de Ni(0)

35

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 4, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 272 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 30 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

40

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
3,0	1,6	3,3	66,8

45

Ejemplo 21

(Según la invención)

50

0,23 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 2 equivalentes de ligando 4, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Et₃Al y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 298 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 100 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

55

60

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
2,5	4,3	41,0	90,5

65

ES 2 284 000 T3

Ejemplo 22

(Comparativo)

5 0,4 mmoles de Ni(0)

Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 3 equivalentes de ligando 5, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 70°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 337 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 150 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
0,7	4,7	72,4	94,0

20 Ejemplo 23

(Según la invención)

0,4 mmoles de Ni(0)

25 Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 3 equivalentes de ligando 5, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Al(O-s-Bu)₃ y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 299 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 195 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
0	4,9	90,9	94,7

40 Ejemplo 24

(Comparativo)

0,4 mmoles de Ni(0)

45 Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 3 equivalentes de ligando 6, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 313 equivalentes de HCN/h*Ni. Después de 95 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

4PN	MGN	AND	Selectividad de ADN (%)
2,0	2,7	31,4	92,1

60 Ejemplo 25

(Según la invención)

0,4 mmoles de Ni(0)

65 Se mezcló 1 equivalente de NTP con 1.000 equivalentes de 3PN y 3 equivalentes de ligando 6, se agitó una hora a 25°C, y se calentó a 60°C. A esta mezcla se añadió 1 equivalente de Al(O-s-Bu)₃ y 1 equivalente de ZnCl₂, y se agitó 5 minutos más. En una corriente de gas soporte de Ar se introdujeron ahora en forma de gas 303 equivalentes de

ES 2 284 000 T3

HCN/h*Ni. Después de 130 minutos, la carga ya no absorbía HCN; se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y se obtuvieron los siguientes resultados mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno: etilbenceno):

5

4PN	MGN	ADN	Selectividad de ADN (%)
0	4,1	74,6	94,8

10

Ejemplo 26

15 (Comparativo)

Se procedió como en los ejemplos 14 con la diferencia de emplear al comienzo una mezcla de 30 equivalentes de 4PN y 270 equivalentes de 3PN. Después de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 minutos se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno; etilbenceno) se calculó el contenido en 4PN para la determinación de la influencia de la velocidad de reacción de hidrocianado respecto a ADN de los aditivos según la invención, y en este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

25

Min	4PN	AND
1	3,4	4,1
2	3,4	5,7
3	3,3	7,4
4	3,4	10
5	3,4	12,1
10	3	24,5

30

35

Ejemplo 27

40 (Según la invención)

Se procedió como en los ejemplos 15 con la diferencia de emplear al comienzo una mezcla de 30 equivalentes de 4PN y 270 equivalentes de 3PN. Después de 1, 2, 3, 4, 5 y 10 minutos se extrajo una muestra de la mezcla de reacción, y mediante cromatografía de gases (porcentaje en peso GC, patrón interno; etilbenceno) se calculó el contenido en 4PN para la determinación de la influencia de la velocidad de reacción de hidrocianado respecto a ADN de los aditivos según la invención, y en este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

50

Min	4PN	AND
1	3,2	3,5
2	3,2	4,7
3	3,3	7,2
4	2,9	8,9
5	2,7	14,1
10	2,2	26,5

55

60

65

ES 2 284 000 T3

Sinopsis comparativa

5

Contenido en 4PN [porcentaje en peso GC]		
	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Tiempo [min]	Sin adición	con Et₃Al
1	3,4	3,2
2	3,4	3,2
3	3,3	3,3
4	3,4	2,9
5	3,4	2,7
10	3	2,2

10

15

20

Por lo tanto, los aditivos según la invención no muestran actividad de isomerizado en el sentido de la US 4.874.884 dentro de la exactitud de medida.

25

Contenido en ADN [porcentaje en peso GC]		
	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Tiempo [min]	Sin adición	con Et₃Al
1	4,1	3,5
2	5,7	4,7
3	7,4	7,2
4	10	8,9
5	12,1	14,1
10	24,5	26,5

30

35

40

Por lo tanto, los aditivos según la invención no muestran ninguna influencia de la velocidad de reacción de hidrocianado en el sentido de la US 4.874.884 dentro de la exactitud de medida.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sistema apropiado como catalizador para el hidrocianado de compuestos con insaturación olefínica, que contiene

- 5 a) Ni(0),
 b) Ni(0) como ligando compuesto complejante que contiene fósforo trienlazante,
 10 c) un ácido de Lewis, y
 d) un compuesto de la fórmula $M R_n$,

representando

15 M: Al o Ti

R: restos alcoxi monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alcoxi, adicionalmente en el caso de $M = Al$ R restos alquilo monovalentes iguales o diferentes, pudiendo estar puenteados entre sí varios restos alquilo, o pudiendo estar puenteados uno o varios restos alquilo con uno o varios restos alcoxi citados anteriormente,

n: valencia de M.

25 2. Sistema según la reivindicación 1, representando R en el caso de un resto alcoxi metoxi, etoxi, 1-propoxi, 2-propoxi, 1-n-butoxi, 2-n-butoxi, 1-i-butoxi o 2-i-butoxi.

3. Sistema según la reivindicación 1, representando R en el caso de un resto alquilo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, 1-i-butilo o 2-i-butilo.

30 4. Sistema según la reivindicación 1 o 2, representando el compuesto d) un tetraalcoxilato de titanio.

5. Sistema según la reivindicación 1 o 2, representando el compuesto d) un trialcoxilato de aluminio.

35 6. Sistema según la reivindicación 1 o 3, representando el compuesto d) un trialquilaluminio.

7. Sistema según las reivindicaciones 1 a 6, siendo iguales los restos R en el compuesto d).

40 8. Procedimiento para el hidrocianado de un compuesto con insaturación olefínica en presencia de un sistema catalizador que contiene Ni(0), **caracterizado** porque como sistema catalizador que contiene Ni(0) se emplea un sistema según las reivindicaciones 1 a 7.

45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, conteniendo el compuesto con insaturación olefínica un grupo funcional seleccionado a partir del grupo constituido por -CN, -COOR¹, -CONR²R³ independientemente entre sí, en el caso de R² y R³ iguales o diferentes, H o alquilo.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, empleándose como compuesto con insaturación olefínica un compuesto de la fórmula (C₄H₇)-X con X: grupo funcional seleccionado a partir del grupo constituido por -CN, -COOR¹, -CONR²R³ independientemente entre sí, sí, en el caso de R² y R³ iguales o diferentes, H o alquilo.

50 11. Procedimiento según la reivindicación 8, empleándose como compuesto con insaturación olefínica un pentenitrilo lineal.

55 12. Procedimiento según la reivindicación 8, empleándose como compuesto con insaturación olefínica 3-pentenitrilo o 4-pentenitrilo.

60

65