



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900001240
Data Deposito	20/12/1982
Data Pubblicazione	20/06/1984

Priorità	333.176
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	21-DEC-81

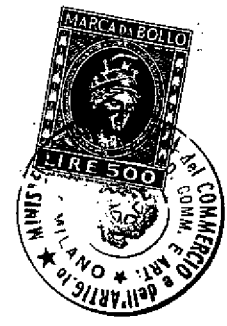
Titolo

RICUPERO DI TRIARILBORANI

DOCUMENTAZIONE
RILEGATA

STAMPAT

PI 0314 REIMER ET AL.
4/68870 vc.



Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"" RICUPERO DI TRIARILBORANI ""

a nome: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

a: Wilmington, Delaware 19898 - U.S.A. -

di nazionalità statunitense ed elettivamente domi_

ciliata a tutti gli effetti di legge a Milano -

Via Dogana, 1 - presso il mandatario Ufficio Brevetti

Ing. C. Gregorj -

(Deposit. il 20 DIC. 1982

No. 24869 A/82

RIASSUNTO

Un procedimento per il recupero di triarilborani normalmente solubili in organonitrili formando nuovi composti contenenti boro per esempio bis(trifenilborano-isociano-N)-bis(adiponitrile) nichel (II).

OFFICIO BREVETTI.
ING. C. GREGORJ

DESCRIZIONE

GENERALITA' DELL'INVENZIONE

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce al ricupero di triarilborani da soluzione in organonitrili formando composti metallici contenenti nuovo boro e successivamente separando i composti metallici dal nitrile organico. Bis(trifenilborano-

isociano-N)-bis(adiponitrile)nicel (II) e' illustrativo dei composti metallici.

Descrizione della tecnica precedente

Numerosi complessi cianuri contenenti boro sono stati descritti. Un composto che si dice essere l'addotto cianuro sodio del trifenilborano avente la formula $[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NC})_2]_3\text{Na}$ e' riportato da G. Wittig et al. [Ann.Chem. 573, 195 (1951)]. La sintesi del $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ e del suo riarrangiamento termico a $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CN}$ e $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sono riportati da R.J.Haines et al., Journal of Organometallic Chemistry, 84, 357 (1975). Un composto avente $\text{Fe-C-N-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ legato e' riportato da M.Laing et al. Journal of Organometallic Chemistry, 82, C 40-42 (1974).

Una discussione generale delle funzioni nitriliche e la loro capacità a legare metalli si trova in "Advanced Inorganic Chemistry", F.A. Cotton e G. Wilkinson, 4 Ed. pag.142 John Wiley & Sons (1980). In un articolo di D.L.Greene et al., Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35, 1471 (1973) vi e' una discussione delle conseguenze spettrali di formare differenti tipi di complessi con dinitrili.

Il recupero di valori, per esempio nichel e

boro dal residuo solido formato durante l'idrocianatazione di nitrili e' descritta nel brevetto statunitense No.4.082.811, rilasciato il 4 Aprile 1978 e nel brevetto britannico No.2.047.680 rilasciato il 3 Dicembre 1980.

Un flusso di prodotto dalla idrocianazione di ~~3-, 4-pentenenitrili ai quali il processo della~~ presente invenzione puo' essere applicata e' descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809 rilasciato il 20 Novembre 1972 come corrente comprendente mono- e di-nitrili dopo estrazione del prodotto con una paraffina o un idrocarburo cicloparaffinico.

COMPENDIO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione e' diretta ad un procedimento per il recupero di triarilborani in soluzioni in nitrili organici che comprende il contatto di detto borano con uno ione cianuro ed un sale metallico dove il detto e' selezionato dalla classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB ed VIII in presenza di detto nitrile e successivamente separando il prodotto di reazione da detto nitrile.

Una soluzione tipica a cui il procedimento della presente invenzione e' applicato e' ottenuto dalla produzione di dinitrili per aggiunta di idrogeno cianuro a nitrili non-coniugati, insaturi, in pre-

senza di un legante organofosforoso nichel zero-
valente contenente un catalizzatore promosso con
un arilborano dove il prodotto fluido dall'addizione
e' contattato con una paraffina o una cicloparaffina
per dare una fase di estratto idrocarburico primario
leggero ed una fase pesante di dinitrile contenente
~~un catalizzatore solubile ed un promotore.~~ Il presen-
te procedimento recupera il promotore che e' solubi-
le nella fase di dinitrile.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione puo' essere impiega-
ta per migliorare il recupero del promotore in ogni
procedimento per la idrocianazione di nitrili che im-
piega un catalizzatore al nichel zer-valente promos-
so con un triarilborano come qui descritto, dove
eventualmente il prodotto fluido/estratto con una
paraffina o cicloparaffina.

Il ricupero del promotore solubile dalla
idrocianazione di ogni nitrile non coniugato, etileni-
camente insaturo organico di 4-20 atomi di carbonio e'
entro le intenzioni di questa invenzione. I nitrili
in cui il promotore e' sciolto e' che possono essere
presenti nel prodotto fluido comprendono nitrili
monofunzionali per esempio 2-metil-2-butenenitrile,
2-metil-3-butenenitrile, 2-pentenenitrile, 3-pentene-

nitrite, 4-pentenenitrile, valeronitrile, butirronitrile, isobutirronitrile, propionitrile, acetonitrile, pentanonitrile, esanonitrile, acrilonitrile, 2-butenenitrile, 3-esenenitrile e 2-eptenenitrile, e nitrili difunzionali, per esempio adiponitrile, metil glutaronitrile, etil succinonitrile, metilen glutaronitrile, pimelonitrile, superonitrile, azelonitrile e sebaconitrile.



Di particolare interesse e' l'idrocianazione di 3- e/o 4-pentenenitrili oppure di loro miscele (3,4-PN) per produrre adiponitrile (ADN) poiche' ADN e' un intermedio usato nella produzione di esametilendiamina che a sua volta e' usata per produrre poli-esametilnadipamide, una poliamide commerciale utile per formare fibre, pellicole ed articoli stampati.

Il catalizzatore al nichel zero-valente [Ni (0)] e' preparato come descritto nel brevetto statunitense No.3.903.120 rilasciato il 2 Settembre 1975, la descrizione del cui brevetto e' qui incorporata a titolo di riferimento. Di particolare interesse e' la preparazione di un catalizzatore avente la formula generale NiL_4 dove L e' un legante neutro come un triarilfosfito di formula $P(OAr)_3$ dove Ar e' un gruppo arilico fino a 18 atomi di carbonio. Illustrativi dei gruppi arilici sono metossifenile, tolile, xilile e fenile. Meta- e para-tolile e loro miscele sono i

preferiti gruppi arilici. Un legante in eccesso puo' essere impiegato.

I promotori che sono usati con i catalizzatori sopra descritti, la porzione solubile di essi che e' recuperata secondo il presente procedimento sono triarilborani comprendenti quelli di formula BR_3 in cui R e' un arile o un arile sostituito avente 6-12 atomi di carbonio per esempio fenile, orto-tolile, para-tolile, naftile, metossifenile, bifenile, clorofenile e bromofenile. Illustrativi di siffatti borani sono trifenilborano, triortotolilborano, triparatolilborano, triparaclorofenilborano, trixililborano, tris-(3,4,5-trimetilfenil)borano e trinaftilborano. Trifenilborano (TPB) e' il preferito.

Per separare i prodotti dinitrilici dai materiali di partenza che non hanno reagito ed i catalizzatori che devono essere riciclati per ragioni di economia, il prodotto fluido dalla idrocianazione dopo il trattamento per ridurre la quantità di pentani nitrili, per esempio, per distillazione rapida, e' inizialmente contattato con una paraffina o cicloparaffina, per esempio cicloesano secondo il procedimento descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809, la descrizione del quale e' incorporata per riferimento. Nel caso della idrocianazione del 3-penten-nitrile (3PN) e/o

4-penten-nitrile (4PN) per produrre adiponitrile (ADN) usando NiL_4 dove L e' un legante neutro tri(mescolato, meta- e para))tolil fosfito (TTP) come catalizza-
tore e trifenilborano (TPB) come promotore, un pro-
dotto fluido tipico dopo rapida distillazione per allontanare la porzione dei penten-nitrili presente ha la seguente composizione media

<u>Componente</u>	<u>Quantità (% in peso)</u>
NiL_4	0,4-0,8 (come Ni)
3- e 4-PN	10-20
TTP	20-40
ADN+DN*	40-60
TPB	0,2-0,8

* Dinitrili diversi da ADN come 2-metil-glutaronitrile ed etilsuccinonitrile.

Questo prodotto fluido e' accuratamente estratto con cicloesano secondo il procedimento descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809. Le fasi risultante sono separate ed il procedimento della presente invenzione e' applicato alla fase dinitrilica pesante. I metalli che sono impiegati come uno dei reagenti nel presente procedimento e con cui le metà nitrile e boro sono coordinate per formare un complesso stabile sono i metalli riportati nella Tabella Periodica degli Elementi come Gruppo IIA,

particolarmente Mg e Ca; Gruppo IB, particolarmente Cu e Ag; Gruppo IIB, particolarmente Zn e Cd; Gruppo VIIB, particolarmente Mn; Gruppo VIII, particolarmente Fe, Co, Ni, Ru, Rh e Pd. Questi metalli sono convenientemente più introdotti nel mezzo di reazione come loro sali di acidi inorganici Bronsted,

per esempio solfato, cloruro e nitrato o idrati di questi sali. Esempi specifici comprendono cloruro di nichel, cloruro di nichel esaidrato, magnesio cloruro esaidrato, calcio cloruro, rame(II) cloruro diidrato, argento nitrato, zinco nitrato, cadmio cloruro idrato, manganese (II) nitrato esaidrato, ferroso solfato eptaidrato, cloruro ferrico, cloruro cobaltoso esaidrato, rutenio (III) cloruro e rodio (III) cloruro. I metalli selezionati dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd sono i preferiti. Il nichel divalente, ferro divalente e ferro trivalente sono specialmente preferiti.

Il cianuro può essere introdotto come cianuro idrogeno o come un cianuro alcalino metallo, per esempio sodio, potassio o cianuro di litio.

Generalmente, 0,5 moli di ione metallico ed 1,0 mole di cianuro sono introdotte nel mezzo di reazione per mole di promotore di arilborano contenuto in essa. Fino al 10% di eccesso molare oltre

alla quantità stechiometrica del metallo e cianuro puo' essere impiegato per raggiungere il recupero sostanzialmente completo del borano ma eccessi sopra il 10% non sono raccomandati.



La reazione puo' essere condotta in presenza o in assenza di solvente aggiunto, poiche' i nitrili possono agire come solvente o mezzo di reazione. In generale i comuni solventi organici come cloruro di metilene, cloroformio, toluene e clorobenzene, che sono inerti ai reagenti ed al prodotto possono essere impiegati se un solvente e' desiderato. Altri solventi dovrebbero essere impiegati da un tecnico esperto.

La reazione, di preferenza con agitazione, puo' essere condotta entro un ampio intervallo di temperatura usualmente da 0 a 100°C, e di preferenza da 20 a 55°C.

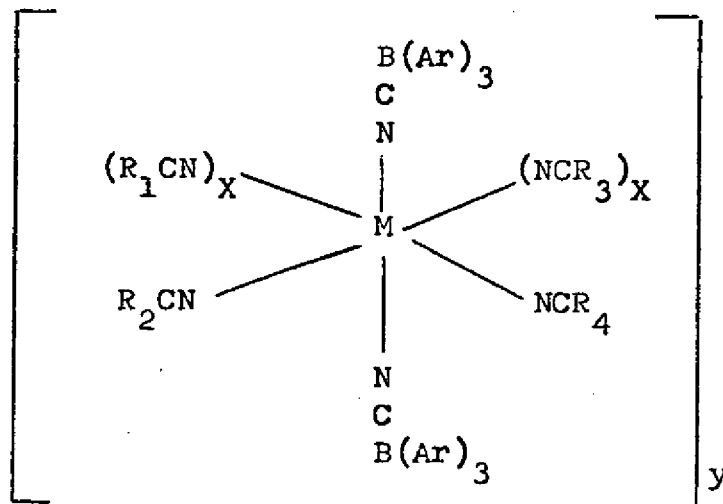
In un'esemplificazione preferita il cianuro e' pre-reagito con triarilborano prima dell'introduzione di altri reagenti, benché tutti i reagenti possono essere contattati simultaneamente. Non si deve permettere che il sale metallico rimanga in contatto con la fonte di cianuro per ogni tempo apprezzabile in assenza di altri reagenti, poiche' questi due composti possono reagire per formare un cianuro metallico

e con cio' diminuisce la resa del complesso desi-
derato.

E' possibile per primo preparare un complesso
mononitrile solubile, per esempio il complesso formato
dal 3-penten-nitrile, il sale metallico, un metallo
alcalino cianuro ed un triarilborano mediante quanto
sopra discusso. Questi complessi saranno generalmente
solubili nel mezzo di reazione. Se e' desiderato un
complesso dinitrilico insolubile, l'aggiunta del di-
nitrile al complesso solubile provocherà la precipita-
zione del complesso dinitrilico, eccetto naturalmente
in quei casi dove il complesso e' solubile esso stesso.

I composti prodotti dal processo della pre-
sente invenzione sono definiti dalla formula genera-

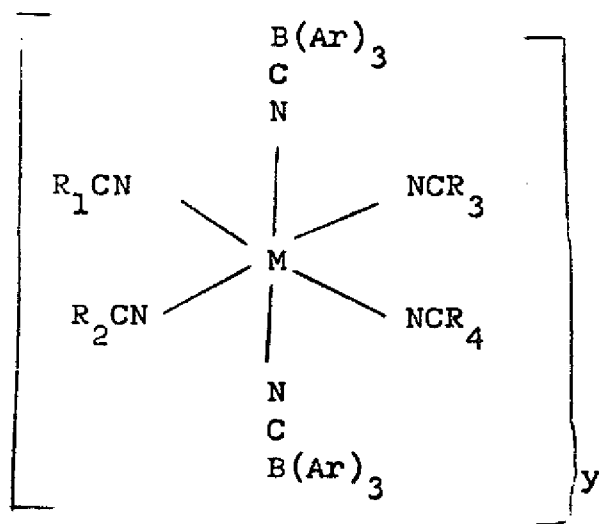
le:



in cui X e' 0 oppure 1, Y e' un numero positivo in-
tero di 1-50, M e' un metallo selezionato dalla clas-
se di metallo dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB e VIII;
a patto che quando M e' Pd, Ag, Cd, Pt, Au oppure Hg,

X e' O; Ar e' un arile o un gruppo arilico sostituito con 6-12 atomi di carbonio; R₁, R₂, R₃ ed R₄ sono eguali o differenti e sono gruppi selezionati dalla classe consistente di gruppi alchilici o alchilici sostituiti aventi 1-6 atomi di carbonio, alchenilici/sostituiti a gruppi alchenilici aventi 2-6 atomi di carbonio, gruppi arilici aventi 6-10 atomi di carbonio e quando i gruppi nitrilici adiacenti sono congiunti con gruppi alchilenici aventi 1-4 atomi di carbonio.

Di particolare interesse dei composti prodotti secondo la presente invenzione sono quei composti definiti dalla formula generale:



in cui y e' un numero intero positivo da 1-50; M e' un metallo selezionato dalla classe consistente di Ni⁺⁺, Fe⁺⁺ e Fe⁺⁺⁺; Ar e' selezionato dal gruppo consistente di fenile, ortotolile, paratolile e loro miscele; R₁-R₄ sono eguali o differenti e sono gruppi

selezionati dalla classe consistente di 1-metil-1-propenile, 1-metil-2-propenile, 1-butenile, 2-butenile, 3-butenile, butile e quando i gruppi nitrilici adiacenti sono congiunti con etilidene ed etilene.

I composti sopra descritti possono essere monomerici, oligomerici o polimerici se il flusso di prodotto e' predominantemente dinitrili ed il composto di conseguenza contiene leganti dinitrilici. I composti con leganti dinitrilici questi leganti possono avere un gruppo libero non legato; o essi possono essere collegati a ponte cioè intermolecolarmente coniugati o essi possono essere chelati cioè coniugati intramolecolarmente. In generale il numero di unità monomeriche in un composto polimerico non supererà 50. I composti a peso molecolare maggiore per esempio $y = 20$ o più grande tendono ad essere solidi, mentre i composti in soluzione tendono ad esibire un peso molecolare minore, per esempio $y = 5$ o meno.

I composti monomerici fatti dai mononitrili e da strutture a ponte o chelate fatte da dinitrili mostrano due bande di assorbimento nitrilico nei loro spettri infrarossi; una per il cianoborato, ed una per la metà alchilnitrilica. Ognuna di queste risonanze infrarosse e' spostata approssimativamente

20-50 cm^{-1} rispetto alle lunghezze d'onda più bre-
vi dalla sua posizione non coordinata. I composti non
chelati monomerici fatti dai dinitrili mostrano tre
assorbimenti alchilnitrilici; il terzo essendo la
parte non coordinata del dinitrile.



I valori boro e metallico possono essere
~~ricuperati dai complessi formatici secondo il pro-~~
cedimento della presente invenzione mediante diversi
metodi comprendendo i metodi descritti nel brevetto
ri-
statunitense No.4.082.811/lasciato il 4 Aprile 1978
in particolare nella colonna 5, riga 58 e colonna 7
riga 10.

I seguenti esempi sono rappresentati per
illustrare ma non per restringere la presente in-
venzione. Le parti e le percentuali sono in peso
a meno di altra indicazione.

Esempio I

Approssimativamente 380 parti di una cor-
rente di processo dalla idrocianazione di 3-, 4-pentene-
nitrile avente una composizione entro la composizione
generale del processo sopra descritto sono accura-
tamente estratte con 600 porzioni parte di ciclo-
esano a 20°C secondo le indicazioni del brevetto
statunitense No.3.773.809. Il liquido estratto e'
filtrato, sotto N_2 , per allontanare i solidi cata-

lizzatori deattivati, per esempio $\text{Ni}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$, $\text{Ni}[\text{CN}]_2$, e così via, e si aggiungono 0,6 parti di cianuro sodico al filtrato. La miscela è agitata a 50°C per 1/2 ora sotto N_2 , per sciogliere il cianuro di sodio e si aggiungono 3,6 parti di nichel (II) cloruro esaidrato. La miscela diventa poco a poco torbida, si agita sotto N_2 per ancora due ore a 50°C e poi la si lascia stare per una notte a temperatura ambiente. I solidi che si sono formati si raccolgono per centrifugazione, si riporta in sospensione e si ricentrifuga due volte con toluene e due volte con cicloesano. I solidi (4,8 parti) si lavano ripetutamente con acqua e si ricentrifugano fino a che il liquido supernatante rimane essenzialmente incolore indicando l'assenza di nichel (II) cloruro. Il materiale rimanente si essicca a 50°C per una notte in un recipiente sotto vuoto. I solidi essiccati si analizzano per spettrofotometria infrarosso che mostra il materiale essere a circa il 60% $\text{Ni}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$ e 40% $\text{Ni}[\text{CN}]_2$.

Esempio II

Una corrente di processo di idrocianazione viene simulata combinando 100 parti di una soluzione al 20% di trifenilborano in penten-nitrili (3-, 4-PN) e 100 parti di adiponitrile. A questa soluzione si

aggiungono 4,07 parti di cianuro sodico. Questa combinazione viene agitata per 5 minuti dopo di che circa 9,69 parti di cloruro di nichel (II) anidro vengono aggiunte. La miscela risultante e' agitata per 5 giorni. La sospensione diventa giallo-grigia. Il cloruro sodico ed il nichel (II) cloruro che non ha reagito rimangono nel recipiente. Per analizzare il precipitato, si allontanano i solidi mediante centrifugazione, poi si riportano in sospensione e si ricentrifugano successivamente acetonitrile, acqua (due volte), acetonitrile, toluene, cicloesano e finalmente si essicca. Uno spettro infrarosso (ir) si fa dei solidi blu pallidi (5 g). Lo spettro e' identico a quello del materiale isolato nell'Esempio I.

Esempio III

Un prodotto fluido dalla idrocianazione di 3-, 4-pentenenitrile viene simulato preparando una soluzione contenente 653 parti di adiponitrile, 155 parti di penten-nitrile e 25,5 parti di una soluzione al 20,2% di trifenilborano in penten-nitrili (3-, 4-PN) a cui e' stata aggiunto 1,41/di sodio cianuro e 3,92 parti di nichel (II) cloruro esaidrato. In 1-2 ore solidi blu verdi cominciano a formarsi. La miscela si agita per 4 giorni a temperatura ambiente. I solidi si recuperano per centrifugazione, si rimettono

in sospensione due volte in pentenen-nitrili e si ricentrifugano, si rimettono in sospensione in cicloesano, si filtrano, si rimettono in sospensione in acqua, si ricentrifugano e finalmente si rimettono in sospensione con acqua e si recuperano per filtrazione I solidi si essiccano a 60°C per 3 giorni

in un forno a vuoto. La spettrofotometria infrarossa

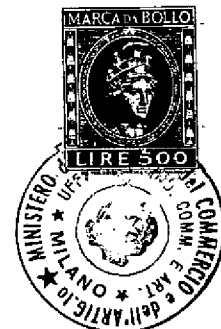
mostra i solidi essiccati all'85% sono



Esempio IV

Un prodotto dalla idrocianazione di 3-, 4-penten-nitrili dopo l'aggiunta di cianuri alcalino metallici viene simulato combinando 100 parti di adiponitrile, 4,0 parti di cianuro sodico e 102,6 parti di una soluzione al 21,8% di trifenilborano in penten-nitrili. La soluzione risultante si mescola accuratamente agitando per 20 minuti sotto una copertura di azoto, dopo di che si aggiungono 11,12 parti di solfato ferroso eptaidrato. La miscela risultante si agita per una notte a temperatura ambiente durante il qual tempo si forma una sospensione cremosa colorata. I solidi si recuperano per centrifugazione successivamente si rimette in sospensione e si ricentrifuga dal penten-nitrile, acetone ed acqua (due volte). Dopo un secondo lavaggio con acqua i

solidi si recuperano per filtrazione e poi si essicca_ no per 3 giorni in un forno a vuoto a 60°C. Un'ana_ lisi spettrofotometrica infrarossa mostra i solidi (19,93 parti) sono $\text{Fe}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$ rappresentando un ricupero del 50% del trifenilborano inizialmente caricato.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il ricupero di un triarilborano in soluzione in nitrili organici che comprende il contatto di detto borano con uno ione cianuro ed un sale metallico dove il sale metallico e' selezionato dalla classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB e VIII in presenza di detto nitrile, e successivamente separando il prodotto di reazione contenente boro da detto nitrile.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il sostituente arilico di detto borano e' un gruppo arilico sostituito o un arile con 6-12 atomi di carbonio ed il nitrile organico e' selezionato dalla classe consistente di mononitrili, dinitrili e loro miscele con 2-8 atomi di carbonio.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il metallo di detto sale metallico e' selezionato dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fonte di ione cianuro e' il cianuro di idrogeno, un cianuro alcalino metallico o una miscela di essi.

5. Procedimento della rivendicazione 3, in cui il metallo e' introdotto come sale di un acido inorganico Bronsted.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 oppure 4, in cui i nitrili organici comprendono adiponitrile, triarilborano e trifenil borano, e il metallo e' selezionato dalla classe consistente di Ni ed Fe.

7. Procedimento per la produzione di dinitrili per aggiunta di cianuro di idrogeno a nitrili non coniugati, insaturi, in presenza di un legante nichel-organofosforoso zero-valente contenente un catalizzatore promosso con un arilborano in cui il prodotto fluido da detta addizione e' contattato con una paraffina o cicloparaffina per dare una fase estratta idrocarbonica primaria leggera ed una fase dinitrilica pesante contenente il catalizzatore solubile ed il promotore, le cui fase sono separate, il miglioramento comprendente il contatto di detti nitrili in fase con un cianuro ione e con un sale metallico dove detto metallo e' selezionato dalla

classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB ed VIII, separando il prodotto di reazione contenente boro da detta fase dinitrilica.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, dove il metallo di detto sale metallico e' selezionato dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zn e Cd.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, dove la fonte di ione cianuro e' il cianuro di idrogeno, un cianuro alcalino metallico e miscele di essi.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 8, dove il metallo e' introdotto come sale di un acido inorganico Bronsted.

11. Procedimento secondo le rivendicazioni 7, 8, 9 oppure 10 dove la fase dinitrilica comprende adionitrile, il triarilborano e' trifenil borano, ed il metallo e' selezionato dalla classe consistente di Ni ed Fe.

Milano,

UFFICIO BREVETTI.
ING. G. GREGORI



Ufficiale Rogato
(Pietro Alzando)

isociano-N)-bis(adiponitrile) nichel (II) e' illustrativo dei composti metallici.

Descrizione della tecnica precedente

Numerosi complessi cianuri contenenti boro sono stati descritti. Un composto che si dice essere l'addotto cianuro sodio del trifenilborano avente la formula $[\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NC})_3]^- \text{Na}^+$ e' riportato da G. Wittig et al. [Ann.Chem. 573, 195 (1951)]. La sintesi del $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCBPh}_3$ e del suo riarrangiamento termico a $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CN}$ e $\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNBPh}_3$ sono riportati da R.J.Haines et al., Journal of Organometallic Chemistry, 84, 357 (1975). Un composto avente Fe-C-N-BPh_3 legato e' riportato da M.Laing et al. Journal of Organometallic Chemistry, 82, C 40-42 (1974).

Una discussione generale delle funzioni nitriliche e la loro capacità a legare metalli si trova in "Advanced Inorganic Chemistry", F.A. Cotton e G. Wilkinson, 4 Ed. pag.142 John Wiley & Sons (1980). In un articolo di D.L.Greene et al., Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35, 1471 (1973) vi e' una discussione delle conseguenze spettrali di formare differenti tipi di complessi con dinitrili.

Il recupero di valori, per esempio nichel e

boro dal residuo solido formato durante l'idrocianatazione di nitrili e' descritta nel brevetto statunitense No.4.082.811, rilasciato il 4 Aprile 1978 e nel brevetto britannico No.2.047.680 rilasciato il 3 Dicembre 1980.

Un flusso di prodotto dalla idrocianazione di-3-, 4-pentenenitrili ai quali il processo della presente invenzione puo' essere applicata e' descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809 rilasciato il 20 Novembre 1972 come corrente comprendente mono- e di-nitrili dopo estrazione del prodotto con una paraffina o un idrocarburo cicloparaffinico.

COMPENDIO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione e' diretta ad un procedimento per il recupero di triarilborani in soluzioni in nitrili organici che comprende il contatto di detto borano con uno ione cianuro ed un sale metallico dove il detto e' selezionato dalla classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB ed VIII in presenza di detto nitrile e successivamente separando il prodotto di reazione da detto nitrile.

Una soluzione tipica a cui il procedimento della presente invenzione e' applicato e' ottenuto dalla produzione di dinitrili per aggiunta di idrogeno cianuro a nitrili non-coniugati, insaturi, in pre-

senza di un legante organofosforoso nichel zero-
valente contenente un catalizzatore promosso con
un arilborano dove il prodotto fluido dall'addizione
e' contattato con una paraffina o una cicloparaffina
per dare una fase di estratto idrocarburico primario
leggero ed una fase pesante di dinitrile contenente
un catalizzatore solubile ed un promotore. Il presen-
te procedimento recupera il promotore che e' solubi-
le nella fase di dinitrile.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La presente invenzione puo' essere impiega-
ta per migliorare il recupero del promotore in ogni
procedimento per la idrocianazione di nitrili che im-
piega un catalizzatore al nichel zer-valente promos-
so con un triarilborano come qui descritto, dove
eventualmente il prodotto fluido/estratto con una
paraffina o cicloparaffina.

Il ricupero del promotore solubile dalla
idrocianazione di ogni nitrile non coniugato, etileni-
camente insaturo organico di 4-20 atomi di carbonio e'
entro le intenzioni di questa invenzione. I nitrili
in cui il promotore e' sciolto e' che possono essere
presenti nel prodotto fluido comprendono nitrili
monofunzionali per esempio 2-metil-2-butenenitrile,
2-metil-3-butenenitrile, 2-pentenenitrile, 3-pentene-

nitrile, 4-pentenenitrile, valeronitrile, butirronitrile, isobutirronitrile, propionitrile, acetonitrile, pentanonitrile, esanonitrile, acrilonitrile, 2-butenenitrile, 3-esenenitrile e 2-eptenenitrile, e nitrili difunzionali, per esempio adiponitrile, metil glutaronitrile, etil succinonitrile, metilen glutaronitrile,

pimelonitrile, superonitrile, azelonitrile e sebaco-nitrile. Di particolare interesse e' l'idrocianazione di 3- e/o 4-pentenenitrili oppure di loro miscele (3,4-PN) per produrre adiponitrile (ADN) poiche' ADN e' un intermedio usato nella produzione di esametilendiamina che a sua volta e' usata per produrre poli-esametilnadipamide, una poliamide commerciale utile per formare fibre, pellicole ed articoli stampati.

Il catalizzatore al nichel zero-valente [Ni (0)] e' preparato come descritto nel brevetto statunitense No.3.903.120 rilasciato il 2 Settembre 1975, la descrizione del cui brevetto e' qui incorporata a titolo di riferimento. Di particolare interesse e' la preparazione di un catalizzatore avente la formula generale NiL_4 dove L e' un legante neutro come un triarilfosfito di formula $P(OAr)_3$ dove Ar e' un gruppo arilico fino a 18 atomi di carbonio. Illustrativi dei gruppi arilici sono metossifenile, tolile, xilile e fenile. Meta- e para-tolile e loro miscele sono i

preferiti gruppi arilici. Un legante in eccesso può essere impiegato.

I promotori che sono usati con i catalizzatori sopra descritti, la porzione solubile di essi che è recuperata secondo il presente procedimento sono triarilborani comprendenti quelli di formula BR_3

in cui R è un arile o un arile sostituito avente 6-12 atomi di carbonio per esempio fenile, orto-tolile, para-tolile, naftile, metossifenile, bifenile, clorofenile e bromofenile. Illustrativi di siffatti borani sono trifenilborano, triortotolilborano, triparatolilborano, triparaclorofenilborano, trixililborano, tris-(3,4,5-trimetilfenil)borano e trinaftilborano. Trifenilborano (TPB) è il preferito.

Per separare i prodotti dinitrilici dai materiali di partenza che non hanno reagito ed i catalizzatori che devono essere riciclati per ragioni di economia, il prodotto fluido dalla idrocianazione dopo il trattamento per ridurre la quantità di pentani nitrili, per esempio, per distillazione rapida, è inizialmente contattato con una paraffina o cicloparaffina, per esempio cicloesano secondo il procedimento descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809, la descrizione del quale è incorporata per riferimento. Nel caso della idrocianazione del 3-penten-nitrile (3PN) e/o

4-penten-nitrile (4PN) per produrre adiponitrile (ADN) usando NiL_4 dove L e' un legante neutro tri(mescolato, meta- e para))tolil fosfito (TTP) come catalizza_ tore e trifenilborano (TPB) come promotore, un prodotto fluido tipico dopo rapida distillazione per allontanare la porzione dei penten-nitrili presente ha-la-seguente-composizione-media

<u>Componente</u>	<u>Quantità (% in peso)</u>
NiL_4	0,4-0,8 (come Ni)
3- e 4-PN	10-20
TTP	20-40
ADN+DN*	40-60
TPB	0,2-0,8

* Dinitrili diversi da ADN come 2-metil-glutaronitrile ed etilsuccinonitrile.

Questo prodotto fluido e' accuratamente estratto con cicloesano secondo il procedimento descritto nel brevetto statunitense No.3.773.809. Le fasi risultante sono separate ed il procedimento della presente invenzione e' applicato alla fase dinitrilica pesante. I metalli che sono impiegati come uno dei reagenti nel presente procedimento e con cui le metà nitrile e boro sono coordinate per formare un complesso stabile sono i metalli riportati nella Tabella Periodica degli Elementi come Gruppo IIA,

particolarmente Mg e Ca; Gruppo IB, particolarmente Cu e Ag; Gruppo IIB, particolarmente Zn e Cd; Gruppo VIIB, particolarmente Mn; Gruppo VIII, particolarmente Fe, Co, Ni, Ru, Rh e Pd. Questi metalli sono convenientemente più introdotti nel mezzo di reazione come loro sali di acidi inorganici Bronsted, per esempio solfato, cloruro e nitrato o idrati di questi sali. Esempi specifici comprendono cloruro di nichel, cloruro di nichel esaidrato, magnesio cloruro esaidrato, calcio cloruro, rame(II) cloruro diidrato, argento nitrato, zinco nitrato, cadmio cloruro idrato, manganese (II) nitrato esaidrato, ferroso solfato eptaidrato, cloruro ferrico, cloruro cobaltoso esaidrato, rutenio (III) cloruro e rodio (III) cloruro. I metalli selezionati dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd sono i preferiti. Il nichel divalente, ferro divalente e ferro trivalente sono specialmente preferiti.

Il cianuro può essere introdotto come cianuro idrogeno o come un cianuro alcalino metallo, per esempio sodio, potassio o cianuro di litio.

Generalmente, 0,5 moli di ione metallico ed 1,0 mole di cianuro sono introdotte nel mezzo di reazione per mole di promotore di arilborano contenuto in essa. Fino al 10% di eccesso molare oltre

alla quantità stechiometrica del metallo e cianuro può essere impiegato per raggiungere il recupero sostanzialmente completo del borano ma eccessi sopra il 10% non sono raccomandati.

La reazione può essere condotta in presenza o in assenza di solvente aggiunto, poiché i nitrili possono agire come solvente o mezzo di reazione. In generale i comuni solventi organici come cloruro di metilene, cloroformio, toluene e clorobenzene, che sono inerti ai reagenti ed al prodotto possono essere impiegati se un solvente è desiderato. Altri solventi dovrebbero essere impiegati da un tecnico esperto.

La reazione, di preferenza con agitazione, può essere condotta entro un ampio intervallo di temperatura usualmente da 0 a 100°C, e di preferenza da 20 a 55°C.

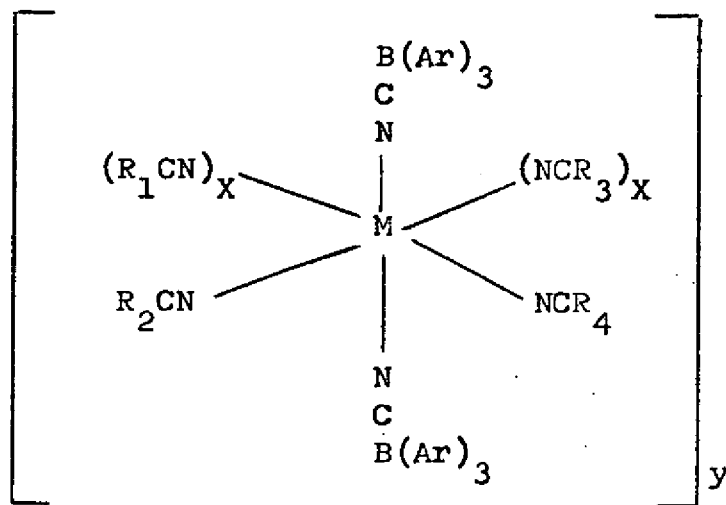
In un'esemplificazione preferita il cianuro è pre-reagito con triarilborano prima dell'introduzione di altri reagenti, benché tutti i reagenti possono essere contattati simultaneamente. Non si deve permettere che il sale metallico rimanga in contatto con la fonte di cianuro per ogni tempo apprezzabile in assenza di altri reagenti, poiché questi due composti possono reagire per formare un cianuro metallico

e con ciò diminuisce la resa del complesso desiderato.

È possibile per primo preparare un complesso mononitrile solubile, per esempio il complesso formato dal 3-penten-nitrile, il sale metallico, un metallo alcalino cianuro ed un triarilborano mediante quanto sopra discusso. Questi complessi saranno generalmente solubili nel mezzo di reazione. Se è desiderato un complesso dinitrilico insolubile, l'aggiunta del dinitrile al complesso solubile provocherà la precipitazione del complesso dinitrilico, eccetto naturalmente in quei casi dove il complesso è solubile esso stesso.

I composti prodotti dal processo della presente invenzione sono definiti dalla formula generale:

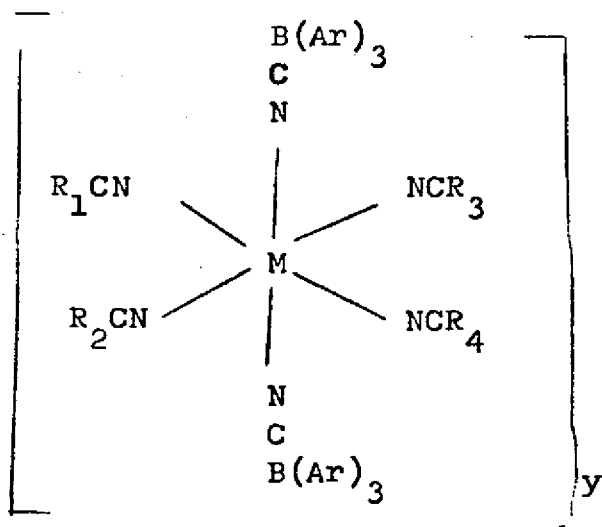
le:



in cui X è 0 oppure 1, Y è un numero positivo intero di 1-50, M è un metallo selezionato dalla classe di metallo dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB e VIII; a patto che quando M è Pd, Ag, Cd, Pt, Au oppure Hg,

X e' O; Ar e' un arile o un' gruppo arilico sostituito con 6-12 atomi di carbonio; R₁, R₂, R₃ ed R₄ sono eguali o differenti e sono gruppi selezionati dalla classe consistente di gruppi alchilici o alchilici sostituiti aventi 1-6 atomi di carbonio, alchilici e sostituiti a gruppi alchenilici aventi 2-6 atomi di carbonio, gruppi arilici aventi 6-10 atomi di carbonio e quando i gruppi nitrilici adiacenti sono congiunti con gruppi alchilenici aventi 1-4 atomi di carbonio.

Di particolare interesse dei composti prodotti secondo la presente invenzione sono quei composti definiti dalla formula generale:



in cui y e' un numero intero positivo da 1-50; M e' un metallo selezionato dalla classe consistente di Ni⁺⁺, Fe⁺⁺ e Fe⁺⁺⁺; Ar e' selezionato dal gruppo consistente di fenile, ortotolile, paratolile e loro miscele; R₁-R₄ sono eguali o differenti e sono gruppi

selezionati dalla classe consistente di 1-metil-1-propenile, 1-metil-2-propenile, 1-butenile, 2-butenile, 3-butenile, butile e quando i gruppi nitrilici adiacenti sono congiunti con etilidene ed etilene.

I composti sopra descritti possono essere monomerici, oligomerici o polimerici se il flusso

~~di prodotto e' — predominantemente dinitrili ed il~~
composto di conseguenza contiene leganti dinitrilici.

I composti con leganti dinitrilici questi leganti possono avere un gruppo libero non legato; o essi possono essere collegati a ponte cioè intermolecolarmente coniugati o essi possono essere chelati cioè coniugati intramolecolarmente. In generale il numero di unità monomeriche in un composto polimerico non supererà 50. I composti a peso molecolare maggiore per esempio $y = 20$ o più grande tendono ad essere solidi, mentre i composti in soluzione tendono ad esibire un peso molecolare minore, per esempio $y = 5$ o meno.

I composti monomerici fatti dai mononitrili e da strutture a ponte o chelate fatte da dinitrili mostrano due bande di assorbimento nitrilico nei loro spettri infrarossi; una per il cianoborato, ed una per la metà alchilnitrilica. Ognuna di queste risonanze infrarosse e' spostata approssimativamente

20-50 cm^{-1} rispetto alle lunghezze d'onda più brevi dalla sua posizione non coordinata. I composti non chelati monomerici fatti dai dinitrili mostrano tre assorbimenti alchilnitrilici; il terzo essendo la parte non coordinata del dinitrile.

I valori boro e metallico possono essere recuperati dai complessi formatici secondo il procedimento della presente invenzione mediante diversi metodi comprendendo i metodi descritti nel brevetto statunitense No. 4.082.811/lasciato il 4 Aprile 1978 in particolare nella colonna 5, riga 58 e colonna 7 riga 10.

I seguenti esempi sono rappresentati per illustrare ma non per restringere la presente invenzione. Le parti e le percentuali sono in peso a meno di altra indicazione.

Esempio I

Approssimativamente 380 parti di una corrente di processo dalla idrocianazione di 3-, 4-pentene-nitrile avente una composizione entro la composizione generale del processo sopra descritto sono accuratamente estratte con 600 porzioni parte di cicloesano a 20°C secondo le indicazioni del brevetto statunitense No. 3.773.809. Il liquido estratto è filtrato, sotto N_2 , per allontanare i solidi cata

lizzatori deattivati, per esempio $\text{Ni}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$, $\text{Ni}[\text{CN}]_2$, e così via, e si aggiungono 0,6 parti di cianuro sodico al filtrato. La miscela è agitata a 50°C per 1/2 ora sotto N_2 , per sciogliere il cianuro di sodio e si aggiungono 3,6 parti di nichel (II) cloruro esaidrato. La miscela diventa poco a poco torbida, si agita sotto N_2 per ancora due ore a 50°C e poi la si lascia stare per una notte a temperatura ambiente. I solidi che si sono formati si raccolgono per centrifugazione, si riporta in sospensione e si ricentrifuga due volte con toluene e due volte con cicloesano. I solidi (4,8 parti) si lavano ripetutamente con acqua e si ricentrifugano fino a che il liquido supernatante rimane essenzialmente incolore indicando l'assenza di nichel (II) cloruro. Il materiale rimanente si essicca a 50°C per una notte in un recipiente sotto vuoto. I solidi essiccati si analizzano per spettrofotometria infrarosso che mostra il materiale essere a circa il 60% $\text{Ni}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$ e 40% $\text{Ni}[\text{CN}]_2$.

Esempio II

Una corrente di processo di idrocianazione viene simulata combinando 100 parti di una soluzione al 20% di trifenilborano in penten-nitrili (3-, 4-PN) e 100 parti di adiponitrile. A questa soluzione si

aggiungono 4,07 parti di cianuro sodico. Questa combinazione viene agitata per 5 minuti dopo di che circa 9,69 parti di cloruro di nichel (II) anidro vengono aggiunte. La miscela risultante e' agitata per 5 giorni. La sospensione diventa giallo-grigia. Il cloruro sodico ed il nichel (II) cloruro che non

ha reagito rimangono nel recipiente. Per analizzare il precipitato, si allontanano i solidi mediante centrifugazione, poi si riportano in sospensione e si ricentrifugano successivamente acetonitrile, acqua (due volte), acetonitrile, toluene, cicloesano e finalmente si essicca. Uno spettro infrarosso (ir) si fa dei solidi blu pallidi (5 g). Lo spettro e' identico a quello del materiale isolato nell'Esempio I.

Esempio III

Un prodotto fluido dalla idrocianazione di 3-, 4-pentenenitrile viene simulato preparando una soluzione contenente 653 parti di adiponitrile, 155 parti di penten-nitrile e 25,5 parti di una soluzione al 20,2% di trifenilborano in penten-nitrili (3-, 4-PN) a cui e' stata aggiunto ^{parti} 1,41/di sodio cianuro e 3,92 parti di nichel (II) cloruro esaidrato. In 1-2 ore solidi blu verdi cominciano a formarsi. La miscela si agita per 4 giorni a temperatura ambiente. I solidi si recuperano per centrifugazione, si rimettono

in sospensione due volte in pentenen-nitrili e si ricentrifugano, si rimettono in sospensione in cicloesano, si filtrano, si rimettono in sospensione in acqua, si ricentrifugano e finalmente si rimettono in sospensione con acqua e si recuperano per filtrazione I solidi si essiccano a 60°C per 3 giorni in-un-forno-a-vuoto.-La-spettrofotometria-infrarossa

mostra i solidi essiccati all'85% sono

$\text{Ni}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$ e 15% $\text{Ni}[\text{CN}]_2$.

Esempio IV

Un prodotto dalla idrocianazione di 3-, 4-penten-nitrili dopo l'aggiunta di cianuri alcalino metallici viene simulato combinando 100 parti di adiponitrile, 4,0 parti di cianuro sodico e 102,6 parti di una soluzione al 21,8% di trifenilborano in penten-nitrili. La soluzione risultante si mescola accuratamente agitando per 20 minuti sotto una copertura di azoto, dopo di che si aggiungono 11,12 parti di solfato ferroso eptaidrato. La miscela risultante si agita per una notte a temperatura ambiente durante il qual tempo si forma una sospensione cremosa colorata. I solidi si recuperano per centrifugazione successivamente si rimette in sospensione e si ricentrifuga dal penten-nitrile, acetone ed acqua (due volte). Dopo un secondo lavaggio con acqua i

solidi si recuperano per filtrazione e poi si essiccano per 3 giorni in un forno a vuoto a 60°C. Un'analisi spettrofotometrica infrarossa mostra i solidi (19,93 parti) sono $\text{Fe}[\text{ADN}]_2[\text{NCB}\phi_3]_2$ rappresentando un ricupero del 50% del trifenilborano inizialmente caricato.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il ricupero di un triarilborano in soluzione in nitrili organici che comprende il contatto di detto borano con uno ione cianuro ed un sale metallico dove il sale metallico e' selezionato dalla classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB e VIII in presenza di detto nitrile, e successivamente separando il prodotto di reazione contenente boro da detto nitrile.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il sostituente arilico di detto borano e' un gruppo arilico sostituito o un arile con 6-12 atomi di carbonio ed il nitrile organico e' selezionato dalla classe consistente di mononitrili, dinitrili e loro miscele con 2-8 atomi di carbonio.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il metallo di detto sale metallico e' selezionato dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la fonte di ione cianuro e' il cianuro di idrogeno, un cianuro alcalino metallico o una miscela di essi.

5. Procedimento della rivendicazione 3, in cui il metallo e' introdotto come sale di un acido inorganico Bronsted.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 2, 3 oppure 4, in cui i nitrili organici comprendono adiponitrile, triarilborano e trifenil borano, e il metallo e' selezionato dalla classe consistente di Ni ed Fe.

7. Procedimento per la produzione di dinitrili per aggiunta di cianuro di idrogeno a nitrili non coniugati, insaturi, in presenza di un legante nichel-organofosforoso zero-valente contenente un catalizzatore promosso con un arilborano in cui il prodotto fluido da detta addizione e' contattato con una paraffina o cicloparaffina per dare una fase estratta idrocarbonica primaria leggera ed una fase dinitrilica pesante contenente il catalizzatore solubile ed il promotore, le cui fase sono separate, il miglioramento comprendente il contatto di detti nitrili in fase con un cianuro ione e con un sale metallico dove detto metallo e' selezionato dalla

classe consistente dei Gruppi IIA, IB, IIB, VIIB ed VIII, separando il prodotto di reazione contenente boro da detta fase dinitrilica.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, dove il metallo di detto sale metallico e' selezionato dalla classe consistente di Mg, Mn, Fe, Co, Ni,

Cu, Zn e Cd.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, dove la fonte di ione cianuro e' il cianuro di idrogeno, un cianuro alcalino metallico e miscele di essi.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 8, dove il metallo e' introdotto come sale di un acido inorganico Bronsted.

11. Procedimento secondo le rivendicazioni 7, 8, 9 oppure 10 dove la fase dinitrilica comprende adionitrile, il triarilborano e' trifenil borano, ed il metallo e' selezionato dalla classe consistente di Ni ed Fe.

Milano,