



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 34 785 T2** 2006.03.23

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 191 018 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 34 785.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 202 248.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 253/30** (2006.01)
C07C 255/07 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

577355 22.12.1995 US

(73) Patentinhaber:

**INVISTA Technologies S.a.r.l., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Breikss, Anne Irisa., Hockessin, US; Foo,
Thomas., Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Isomerisierung von nicht konjugierten 2-Alkyl-3-monoalkennitrilen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Flüssigphaseverfahren zur Isomerisierung der Nitrile zu 3- und/oder 4-Monoalken-linearen Nitrilen. Die Verbesserung beruht auf der Durchführung des Verfahrens in Gegenwart von nullwertigem Nickel und einer zweizähligen Phosphorverbindung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Systeme zur katalytischen Hydrocyanierung und speziell solche für die Hydrocyanierung von Olefinen sind auf dem Gebiet bekannt. Beispielsweise sind auf dem Gebiet Flüssigphasesysteme bekannt, die für die Hydrocyanierung von Butadien unter Erzeugung von Pentennitrilen (PN) anwendbar sind. Beispielsweise offenbart Drinkard in der US-P-3496215 die Hydrocyanierung von Butadien unter Verwendung von zweizähligen Nickelphosphit-Katalysatoren. Der in dieser Patentschrift wie auch in der vorliegenden Anmeldung verwendete Begriff "Pentennitril" soll Cyanobuten bedeuten. "Butennitril" bedeutet in ähnlicher Weise Cyanopropen. Von zweizähligen Phosphit-Liganden, die komplex an nullwertigem Nickel und Platin gebunden sind, ist bekannt, dass sie in der Flüssigphase-Hydrocyanierung von Butadien verwendbar sind, wie von Baker et al. in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 803–804, beschrieben wurde.

[0003] Die so erzeugten Pentennitrile werden einer weiteren Hydrocyanierung und/oder Isomerisierung zur Erzeugung von Adiponitril (ADN) unterworfen, ein kommerziell bedeutendes Material bei der Herstellung von Nylon. Beispielsweise offenbart Drinkard in der US-P-3536748 die Flüssigphase-Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril in Gegenwart eines nullwertigen Nickel-Komplexes, und Chia offenbart in der US-P-3676481 eine Verbesserung der zusätzlichen Nutzung von Tri(hydrocarbyl)bor-Promotoren.

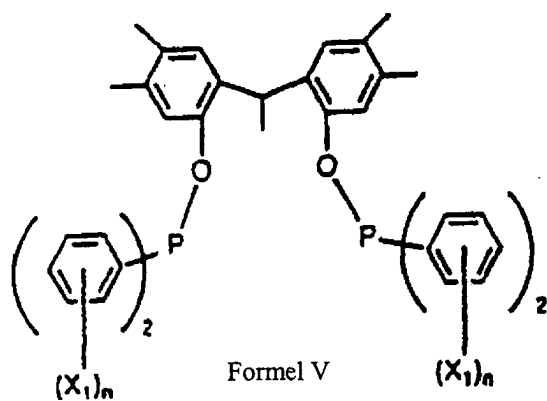
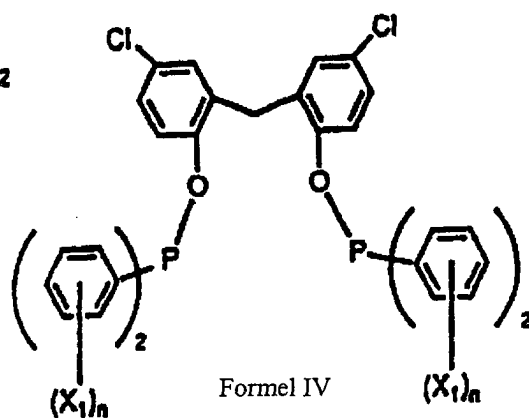
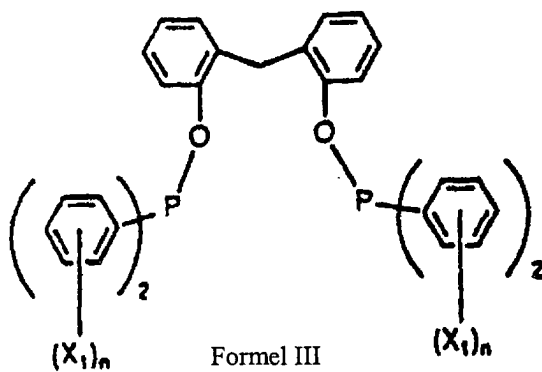
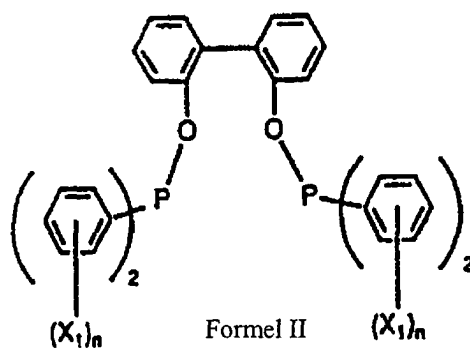
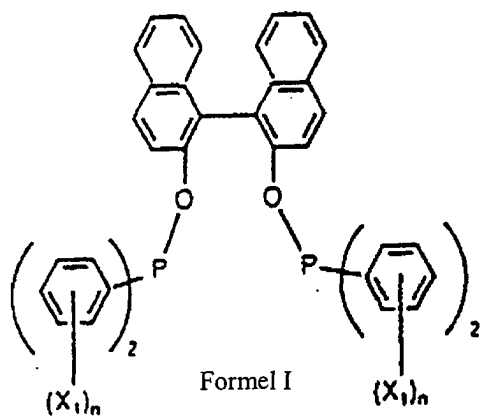
[0004] Die Hydrocyanierung aktivierter Olefine, wie beispielsweise konjugierter Olefine (z.B. Styrol) und gespannter Olefine (z.B. Norbornen) läuft ohne die Verwendung eines Lewisäure-Promotors ab. Beispielsweise offenbart Casalnuovo in der US-P-5175335 die Verwendung chiraler, nicht-racemischer, zweizähliger Phosphinit-Liganden für die enantioselektive Hydrocyanierung aromatischer Vinylverbindungen. Im Gegensatz dazu erfordert die Hydrocyanierung nicht aktivierter Olefine, wie beispielsweise 1-Octen und 3-Pentennitril, normalerweise die Verwendung eines Lewis-Säure-Promotors. Lehren im Zusammenhang mit der Verwendung eines Promotors bei der Hydrocyanierungsreaktion treten beispielsweise in der US-P-3496217 in Erscheinung.

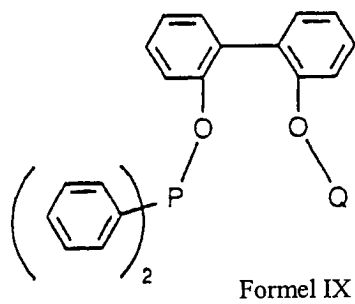
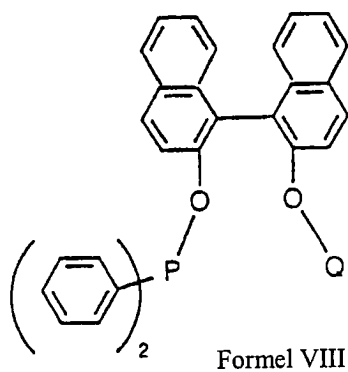
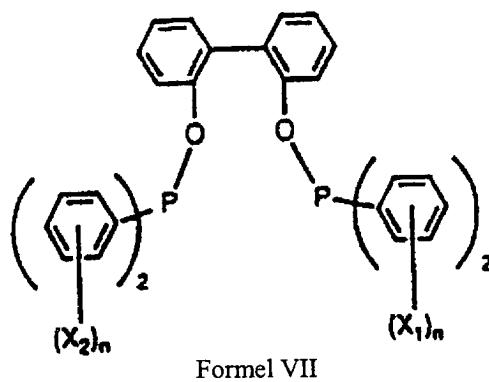
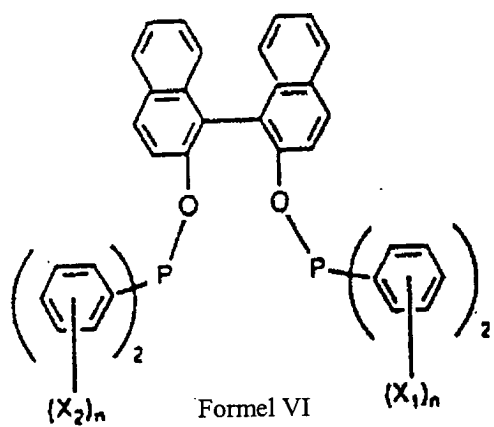
[0005] Zweizählige Phosphinit-Liganden, die in der vorliegenden Erfindung für die Hydrocyanierung von Diolefinen verwendet werden, sind für die Hydrocyanierung von Monoolefinen verwendet worden. Die gemeinschaftlich zuerkannte und gleichzeitig anhängige Patentanmeldung mit Aktenzeichen U.S. SN 08/408250, angemeldet am 22. März, 1995, offenbart derartige zweizählige Phosphinit-Liganden, die in Kombination mit einem Lewis-Säure-Promotor zur Hydrocyanierung von Monoolefinen verwendet werden.

[0006] Die vorliegende Erfindung gewährt ein verbessertes Verfahren für die Hydrocyanierung diolefinischer Verbindungen, wie beispielsweise Butadien, und eine nachfolgende Isomerisierung von Monoolefinen ohne die Notwendigkeit von Lewisäure-Promotoren unter Einsatz von nullwertigem Nickel und einem zweizähligen Phosphinit-Liganden. Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann auf dem Gebiet anhand der detaillierten Beschreibung der Erfindung offensichtlich, die nachfolgend ausgeführt wird.

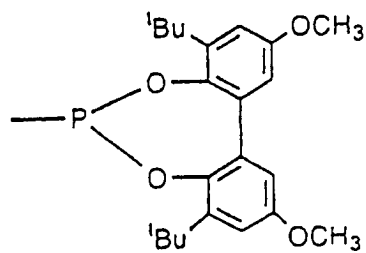
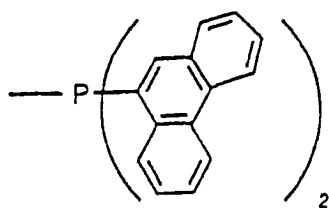
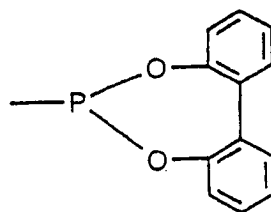
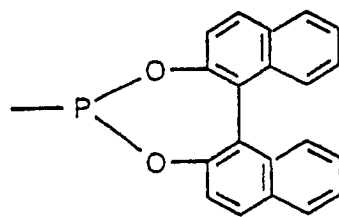
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

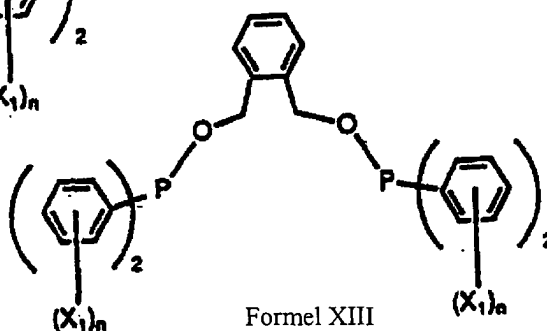
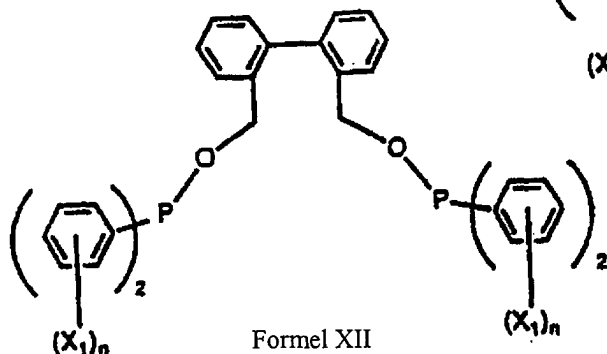
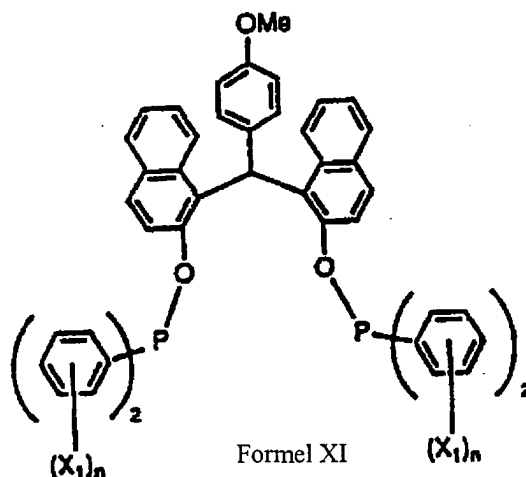
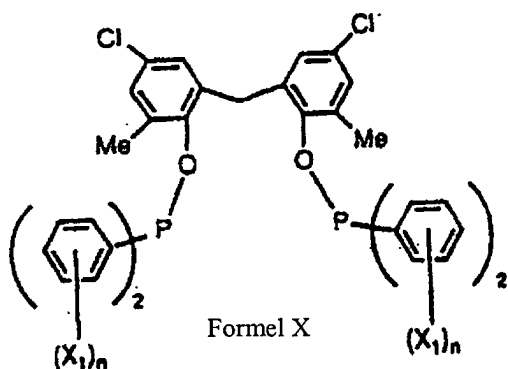
[0007] Die vorliegende Erfindung gewährt ein Verfahren für die Flüssigphase-Isomerisierung der nichtkonjugierten acyclischen Nitrile, umfassend die Isomerisierung in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung, die nullwertiges Nickel aufweist und mindestens einen zweizähligen Phosphor-Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die durch die Formeln I bis XIII dargestellt werden:





worin Q =





worin X, -Cl in den Stellungen meta oder para, -CF₃ in den Stellungen meta oder para, -F in den Stellungen meta oder para, -CN in den Stellungen meta oder para, -CH₃ in den Stellungen meta oder para sind; X₂ ist Methyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; n ist 0, 1 oder 2.

[0008] Die Reaktion wird am einfachsten kontinuierlich von der Hydrocyanierung einer aliphatischen diolefinischen Verbindung bis zu den abschließenden 3- und/oder 4-Monoalken-linearen Nitrilen ausgeführt. Das Verfahren kann jedoch schrittweise ausgeführt werden, d.h. die aus der Hydrocyanierung resultierenden nicht-konjugierten Nitrile können für sich vor der Isomerisierung isoliert werden. Darüber hinaus können nichtkonjugierte, acyclische Olefinnitrile, die nach einem beliebigen Verfahren hergestellt sind, als Ausgangsmaterialien für die Isomerisierung nach der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die für die Praxis der vorliegenden Erfindung verwendbaren Katalysator-Präkursorzusammensetzungen weisen eine zweizählige Phosphorverbindung und ein nullwertiges Nickel auf. Die als "Präkursor" bezeichnete Katalysatorzusammensetzung soll lediglich darauf hinweisen, dass nach aller Wahrscheinlichkeit während der Reaktion der Hydrocyanierung die Struktur der aktiven Katalysatorzusammensetzung tatsächlich an Olefinkomplex gebunden sein kann.

[0010] Die zweizähligen Phosphorverbindungen können nach einer Reihe von Verfahren bekannter Ausführung hergestellt werden. Die symmetrischen Diphosphinite werden folgendermaßen hergestellt. Das Diarylchlorphosphin wird einer Toluollösung eines Diols und Triethylamins zugegeben. Die Reaktionsmischung lässt man bei Raumtemperatur rühren und filtriert danach zur Entfernung von Triethylamin-hydrochlorid. Das Produkt wird abgetrennt, indem das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wird.

[0011] Die unsymmetrischen Diphosphinite werden in ähnlicher Weise hergestellt. Das erste Diarylchlorphosphin (vorzugsweise ein solches, das sterisch stärker gehindert ist) wird zu einer Toluollösung eines Diols und Triethylamins gegeben. Sobald die Reaktion beendet ist wird das zweite Diarylchlorphosphin zugegeben. Das Triethylamin-hydrochlorid wird abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, um das Pro-

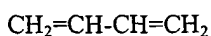
dukt zu ergeben.

[0012] Das nullwertige Nickel kann nach den auf dem Gebiet bekannten Lehren hergestellt oder erzeugt werden (US-P-3496217; 3631191; 3846461; 3847959; und 3903120, die hiermit als Fundstellen einbezogen sind). Nullwertige Nickelverbindungen, die Liganden enthalten, die durch den phosphororganischen Liganden verdrängt werden können, sind ein bevorzugtes Ausgangsmaterial für nullwertiges Nickel. Zwei derartige bevorzugte, nullwertige Nickelverbindungen sind $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD ist 1,5-Cyclooctadien) sowie $\text{Ni}(\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, die beide auf dem Gebiet bekannt sind. Alternativ können zweiwertige Nickelverbindungen mit einem reduzierenden Mittel vereint werden und sind dann in der Lage, als geeignete Ausgangsmaterialien für nullwertiges Nickel in der Reaktion zu dienen. Geeignete zweiwertige Nickelverbindungen schließen Verbindungen der Formel NiY_2 ein, worin Y Halogenid, Carboxylat oder Acetylacetonat ist. Geeignete reduzierende Mittel schließen ein: Metall-Borhydride, Metall-Aluminiumhydride, Metall-Alkyle, Zn, Fe, Al, Na oder H_2 . Elementares Nickel und vorzugsweise Nickelpulver, wie es in der US-P-3903120 beschrieben wird, ist ebenfalls ein geeignetes Ausgangsmaterial für nullwertiges Nickel, wenn es mit einem halogenierten Katalysator vereint wird.

[0013] Der eigentliche Katalysator ist ein Komplex von nullwertigem Nickel mit dem zweizähligen Liganden, der erzeugt wird, wenn diese zwei Materialien vereint werden. Ein wirksamer Katalysator erfordert mindestens zwei Mole P-Atome für ein Grammatom nullwertiges Nickel.

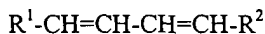
[0014] Die in der vorliegenden Erfindung als Reaktant verwendete diolefinische Verbindung schließt hauptsächlich konjugierte Diolefine ein, die 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, wie beispielsweise 1,3-Butadien und cis- und trans-2,4-Hexadiene, schließen jedoch auch cis- und trans-1,3-Pentadiene und 1,5-Cyclooctadien ein. Butadien ist aufgrund seiner kommerziellen Bedeutung in der Produktion von Adiponitril besonders bevorzugt. Andere geeignete diolefinische Verbindungen schließen diolefinische Verbindungen ein, die mit Gruppen substituiert sind, die den Katalysator nicht deaktivieren.

[0015] Die folgenden Formel XIV und XV veranschaulichen geeignete repräsentative diolefinische Ausgangsverbindungen; wobei Formeln XVI, XVII und XVIII die aus 1,3-Butadien und HCN erhaltenen Produkte darstellen:



XIV

(1,3-Butadien)



XV

worin jedes R^1 und R^2 unabhängig H oder ein C_1 - bis C_3 -Alkyl ist.



XVI

(3PN)

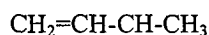
3-Pentennitril



XVII

(4PN)

4-Pentennitril



XVIII

(2M3)

2-Methyl-3-butennitril

[0016] Es gilt als anerkannt, dass Verbindung XIV 1,3-Butadien ein Spezialfall von Formel XV ist, worin jedes R^1 und R^2 Wasserstoff ist.

[0017] Für die Praxis der Hydrocyanierung des Diolefins nach der vorliegenden Erfindung gilt die folgende Beschreibung.

[0018] Die Reaktion der Hydrocyanierung kann mit oder ohne Lösemittel ausgeführt werden. Jedes Lösemittel sollte bei der Reaktionstemperatur eine Flüssigkeit sein und gegenüber der ungesättigten Verbindung und dem Katalysator inert sein. Im Allgemeinen sind derartige Lösemittel Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Xylol, oder Nitrile, wie beispielsweise Acetonitril, Benzonitril oder Adiponitril.

[0019] Die genaue zur Anwendung gelangende Temperatur hängt im gewissen Maß von dem speziellen Katalysator ab, der zum Einsatz gelangt, von der speziellen ungesättigten Verbindung, die zur Anwendung gelangt und von der gewünschten Geschwindigkeit. Im Allgemeinen können Temperaturen von -25°C bis 200°C angewendet werden, wobei 0°C bis 150°C der bevorzugte Bereich ist.

[0020] Die Reaktion kann ausgeführt werden, indem ein Reaktor mit sämtlichen Reaktanten beschickt wird oder der Reaktor vorzugsweise mit dem Katalysator oder den Katalysatorkomponenten, der ungesättigten Verbindung und das jeweils verwendete Lösemittel beschickt wird und das Cyanwasserstoff-Gas über die Oberfläche der Reaktionsmischung geleitet wird oder durch die Reaktionsmischung hindurch gepert wird. Nach Erfordernis können bei Verwendung einer gasförmigen, ungesättigten organischen Verbindung der Cyanwasserstoff und die ungesättigte organische Verbindung gemeinsam in das Reaktionsmedium eingeführt werden. Das Molverhältnis von ungesättigter Verbindung zu Katalysator variiert bei Chargenbetrieb in der Regel von etwa 10:1 bis 100.000:1 und vorzugsweise 100:1 bis 5.000:1 ungesättigte Verbindung zu Katalysator. Bei einem kontinuierlichen Betrieb, wie beispielsweise bei einer Betriebsart unter Anwendung eines Festbettkatalysators kann ein höherer Katalysatoranteil verwendet werden, wie beispielsweise 5:1 bis 100.000:1 und vorzugsweise 100:1 bis 5.000:1 ungesättigter Verbindung zu Katalysator.

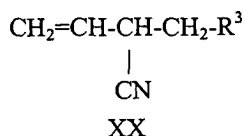
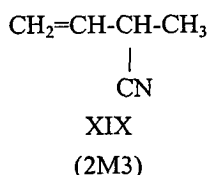
[0021] Vorzugsweise wird die Reaktionsmischung bewegt, wie beispielsweise durch Rühren oder Schütteln.

[0022] Das cyanierte Produkt kann nach konventionellen Methoden gewonnen werden, wie beispielsweise durch Kristallisation des Produktes aus der Lösung oder durch Destillation.

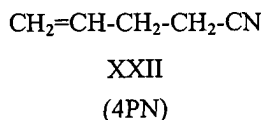
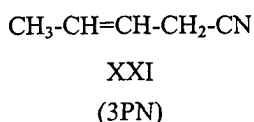
[0023] Man kann entweder die durch Hydrocyanierung des Diolefins erzeugten 2-Alkyl-3-monoalkennitrile abtrennen oder kontinuierlich mit der Isomerisation unter ähnlichen Reaktionsbedingungen fortfahren.

[0024] Das als Ausgangsmaterial in der Isomerisierung der vorliegenden Erfindung verwendete 2-Alkyl-3-monoalkennitril kann das Ergebnis der vorstehend beschriebenen Hydrocyanierung des Diolefins sein oder kann von einer beliebigen anderen verfügbaren Quelle kommen. Die olefinische Doppelbindung in dem als Ausgangsmaterial in der Isomerisierung der vorliegenden Erfindung verwendeten 2-Alkyl-3-monoalkennitril kann nicht mit der Dreifachbindung der Cyano-Gruppe konjugiert sein. Geeignete Ausgangs-2-Alkyl-3-monoalkennitrile können auch Gruppen führen, die den Katalysator nicht angreifen, beispielsweise eine andere Cyano-Gruppe. Vorzugsweise enthalten die Ausgangs-2-Alkyl-3-monoalkennitrile 5 bis 8 Kohlenstoffatome ausgenommen jede etwaige zusätzliche Substitution. Das 2-Methyl-3-butenitril ist besonders wichtig bei der Herstellung von Adiponitril. Andere repräsentative Nitrile schließen 2-Ethyl-3-butenitril und 2-Propyl-3-butenitril ein.

[0025] Die folgenden Formeln XIX und XX veranschaulichen geeignete repräsentative Ausgangs-2-Alkyl-3-monoalkennitrile. Wenn das Ausgangs-Nitril 2-Methyl-3-butenitril ist, sind die Isomerisierungsprodukte solche, wie sie in den Formeln XXI und XXII gezeigt werden:



worin R^3 H oder ein $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl ist.



[0026] Es gilt als anerkannt, dass Formel XIX ein Spezialfall von Formel XX ist, worin R^3 Wasserstoff ist.

[0027] Das Verfahren der Isomerisierung nach der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise bei Atmosphärendruck und bei jeder beliebigen Temperatur im Bereich von 10° bis 200°C und vorzugsweise im Bereich von 60° bis 150°C ausgeführt werden. Der Druck ist nicht entscheidend, kann jedoch nach Erfordernis oberhalb oder unterhalb Atmosphärendruck liegen. Es kann jede beliebige konventionelle Chargenprozedur oder Prozedur im kontinuierlichen Fluss entweder in der Flüssigphase oder in der Dampfphase eingesetzt werden (in Bezug auf den relativ flüchtigen 2-Methyl-3-butenitril-Reaktanten und die linearen Pentennitril-Produkte). Der Reaktionsapparat kann aus jedem beliebigen mechanisch beständigen und chemisch beständigen Material sein und besteht in der Regel aus Glas oder einem inerten Metall oder einer inerten Legierung, z.B. Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Platin, rostfreier Stahl, Monel®, Hastelloy®, usw.

[0028] Der Prozess wird in der Regel "unverschnitten" ausgeführt, d.h. ohne ein zugesetztes Verschnittmittel

oder Lösemittel. Es kann jedoch jedes beliebige Lösemittel oder Verschnittmittel eingesetzt werden, das für den Katalysator nicht zerstörend ist. Geeignete Lösemittel schließen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe ein (Hexan, Cyclohexan, Benzol), Ether (Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether, Anisol), Ester (Ethylacetat, Methylbenzoat), Nitrile (Acetonitril, Benzonitril), usw.

[0029] Es wird ein nichtoxidierendes Milieu angestrebt, um die oxidative Deaktivierung des Katalysators zu verzögern. Dementsprechend wird normalerweise eine inerte Atmosphäre, z.B. Stickstoff, und bevorzugt verwendet, obgleich nach Erfordernis Luft auf Kosten des Verlustes eines Teils des Katalysators durch Oxidation verwendet werden kann.

[0030] Wenn das Verfahren ein typischer Chargenprozess in Flüssigphase mit oder ohne Lösemittel ist, ist der katalytische Nickel-Komplex bis zu einem gewissen Maß bei Temperaturen innerhalb des Arbeitsbereichs löslich und gewöhnlich vollständig löslich bei der am meisten bevorzugten Arbeitstemperatur. Allerdings ist der Nickel-Komplex weitgehend nicht flüchtig während der Reaktant 2-Methyl-3-butenitril und die linearen Pentennitril-Produkte relativ flüchtig sind. Dementsprechend kann der Katalysator eine Komponente des Strömungssystems in einem vollständig in der Flüssigphase ausgeführten Prozess sein, er kann sich in einem mobilen, nicht fließenden flüssigen Zustand in einem zur Hälfte in Dampfphase ausgeführten Prozess befinden oder er kann sich in einem Festbettzustand (normalerweise auf einem festen Träger) in einem konventionell in strömender Dampfphase ausgeführten Prozess befinden.

[0031] Das Zeitelement in dem Verfahren ist nicht entscheidend und kann allgemein von praktischen Erwägungen bestimmt sein. Die Zeit, die für ein praktisches Maß an Umwandlung von 2-Methyl-3-butenitril zu linearen Pentennitrilen erforderlich ist, hängt von der Temperatur der Reaktion ab, d.h. ein Betrieb bei niedrigerer Temperatur erfordert im Allgemeinen eine längere Zeit als ein Betrieb bei höherer Temperatur. Eine praktische Reaktionsdauer kann im Bereich von einigen Sekunden bis zu vielen Stunden liegen, was von den speziellen Bedingungen und der Arbeitsmethode abhängt.

[0032] Das Molverhältnis von 2-Methyl-3-butenitril zu Katalysator ist im Allgemeinen größer als 1:1 und liegt gewöhnlich im Bereich von etwa 5:1 bis 20.000:1 und vorzugsweise 100:1 bis 5.000:1 bei einem chargenweisen oder kontinuierlichen Betrieb.

[0033] In einem bevorzugten Verfahren ist die zweizählige Phosphorverbindung von der Formel I, worin jedes X CF_3 , Cl, oder F ist und n 0, 1 oder 2 ist.

BEISPIELE

[0034] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele für bestimmte bevorzugte Ausführungsformen von ihr veranschaulicht, wobei, sofern nicht anders angegeben, alle Teile, Anteile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen sind.

BEZUGSBEISPIEL 1

[0035] Es wurde eine 25 Gew.-%ige Lösung von 1,3-Butadien durch Vakuum umfüllen von 9,11 g 1,3-Butadien in 27,33 g Butyronitril angesetzt. Es wurde eine 25 Gew.-%ige Lösung HCN durch Zusatz von 2,506 g HCN zu 7,503 g Propionitril angesetzt. Die Katalysatorlösung wurde durch den Zusatz von 0,055 g $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 0,474 g des Liganden mit der nachfolgend unter "Bezugsbeispiel 1" gekennzeichneten Struktur zu 9,47 g Propionitril angesetzt. Mit diesen Lösungen wurden die folgenden Reaktionsmischungen in 2 ml GC-Ampullen angesetzt, die mit Mikrorührstäben ausgestattet waren:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Butadien-Lösung	0,206 g	0,202 g	0,205 g
HCN-Lösung	0,080 g	0,081 g	0,085 g
Katalysatorlösung	0,080 g	0,077 g	0,077 g

[0036] Die GC-Ampullen wurden mit Kappen mit Kräuselsverschluss versehen, die mit entsprechend bemessenen Folien aus Nordel-Kautschuk ausgestattet waren, um das Zurückhalten der Reaktionsmischungen zu unterstützen. Die Ampullen wurden in einen Heizblockrührer gegeben, der auf 80°C eingestellt war. Probe 1 wurde nach 1,0 Stunden Reaktionszeit entnommen. Probe 2 wurde nach 2,0 Stunden Reaktionszeit entnom-

men. Probe 3 wurde nach 3,0 Stunden Reaktionszeit entnommen. Die Reaktion wurde in jedem Fall durch Verdünnen der Reaktionsmischung mit Diglyme als ein GC-Lösemittel zur Produktanalyse gequenchet. Das Propionitril in der Reaktionsmischung wurde als ein interner Standard in der GC-Produktanalyse verwendet. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

BUTADIEN-HYDROCYANIERUNG

Bezugsbeispiel	Zeit	% 3PN	% 2M3	Gesamt-PN
1	1 h	34,9%	70,8%	105,6%
	2 h	34,8%	68,8%	103,5%
	3 h	35,6%	70,9%	106,4%
2	1 h	34,3%	71,0%	105,3%
	2 h	34,9%	68,4%	103,3%
	3 h	35,6%	65,4%	101,0%
3	1 h	33,4%	66,8%	100,2%
	2 h	32,3%	64,2%	96,5%
	3 h	31,2%	62,8%	94,0%
4	1 h	36,1%	64,3%	100,4%
	2 h	31,9%	59,1%	91,0%
	3 h	31,0%	61,7%	92,7%
5	1 h	34,0%	57,3%	91,3%
	2 h	33,5%	56,9%	90,4%
	3 h	34,0%	57,1%	91,1%
6	1 h	18,4%	55,1%	73,5%
	2 h	21,3%	63,0%	84,3%
	3 h	21,9%	65,0%	87,0%
7	1 h	26,3%	69,3%	95,6%
	2 h	27,3%	68,2%	95,5%
	3 h	21,7%	59,6%	81,3%
8	30	33,4%	69,7%	103,0%
	1 h	32,0%	62,9%	94,9%
	2 h	28,8%	51,9%	80,7%
9	1 h	7,6%	49,9%	57,5%
	2 h	9,6%	52,9%	62,5%
	3 h	10,3%	55,0%	65,3%

Bezugsbeispiel	Zeit	% 3PN	% 2M3	Gesamt-PN
10	1 h	6,0%	14,0%	20,0%
	2 h	10,6%	24,2%	34,8%
	3 h	14,0%	31,8%	45,8%
11	1 h	2,5%	8,8%	11,2%
	2 h	8,0%	20,1%	28,1%
	3 h	12,9%	30,2%	43,1%
12	1 h	7,9%	25,8%	33,7%
	2 h	8,8%	27,9%	36,7%
	3 h	8,4%	27,3%	35,7%
13	1 h	11,7%	21,8%	33,5%
	2 h	11,1%	20,7%	31,9%
	3 h	11,8%	22,0%	33,7%
14	1 h	8,3%	23,7%	32,0%
	2 h	9,2%	23,4%	32,6%
	3 h	9,4%	22,4%	31,8%
15	1 h	8,0%	24,9%	32,9%
	3 h	7,7%	24,2%	31,9%
	4 h	7,4%	23,5%	30,9%

[0037] In den Bezugsbeispielen, wie sie in Tabelle 1 gezeigt sind, wurden die Versuche der Butadien-Hydrocyanierung wie folgt ausgeführt.

[0038] Bezugsbeispiel 2 bis 15 wurden in ähnlicher Weise wie Bezugsbeispiel 1 mit der Ausnahme ausgeführt, dass das Lösemittel für die Komponenten differieren konnte. Alle Lösemittel für diese Beispiele wurden aus Propionitril, Butyronitril oder Hexannitril gewählt.

[0039] In den Beispielen, wie sie in Tabelle 2 gezeigt sind, wurden die 2M3-Isomerisierungsversuche wie folgt ausgeführt. Das Ausgangsmaterial war eine Probe, die 81 bis 83% 2-Methyl-3-butenitril (2M3) mit anderen Pentennitril-Isomeren enthielt.

BEISPIEL 16

[0040] Die Katalysatorlösung wurde angesetzt durch die Zugabe von 0,055 Ni(COD)₂ und 0,439 g des Liganden mit der nachfolgend als "Beispiel 16" gekennzeichneten Struktur zu 9,51 g Propionitril. Es wurde eine Probe 2M3BN unter Stickstoff auf 100 Teilen pro Million 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol destilliert. Die GC-Analyse dieser Probe wies sie mit 81% 2M3BN aus. Mit diesen Mischungen wurden die folgenden Reaktionsmischungen in 2 ml-GC-Ampullen angesetzt, die mit Mikrorührstäben ausgestattet waren:

	Probe 0	Probe 1	Probe 2
Katalysatorlösung	0,085 g	0,112 g	0,101 g
2M3BN	0,084 g	0,111 g	0,101 g

[0041] Die GC-Ampullen wurden mit Kappen mit Kräuselschloss versehen, die mit entsprechend bemessenen Folien aus Nordel-Kautschuk ausgestattet waren, um die Reaktionsmischungen zu halten. Die Proben 1 bis 2 wurden in einen Heizblockrührer gegeben, der auf 125°C eingestellt war. Probe 0 repräsentiert t = 0. Probe 1 wurde nach 1,0 Stunden Reaktionszeit entnommen. Probe 2 wurde nach 2,0 Stunden Reaktionszeit entnommen. Die Reaktion wurde in jedem Fall durch Verdünnen der Reaktionsmischung mit Diglyme als ein GC-Lösemittel für die Produktanalyse gequenchet. Das Propionitril in der Reaktionsmischung wurde als ein interner Standard in der GC-Produktanalyse verwendet. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

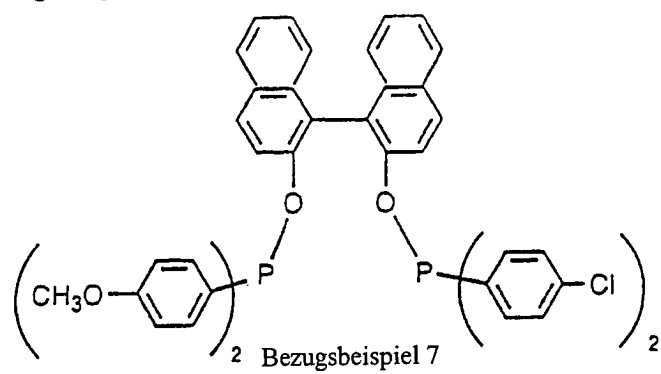
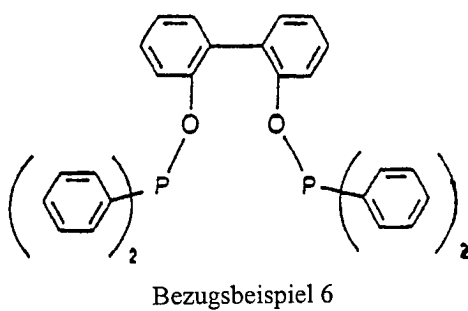
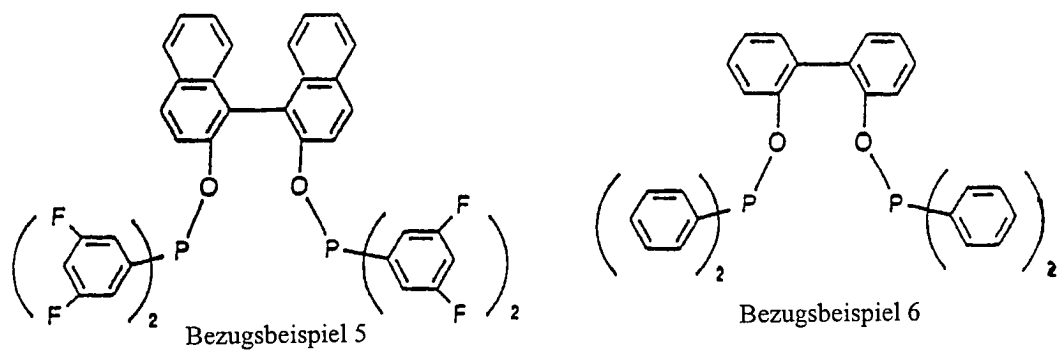
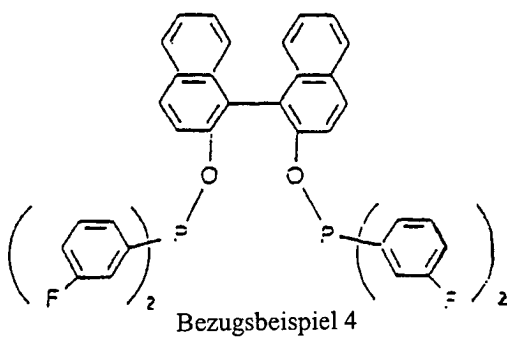
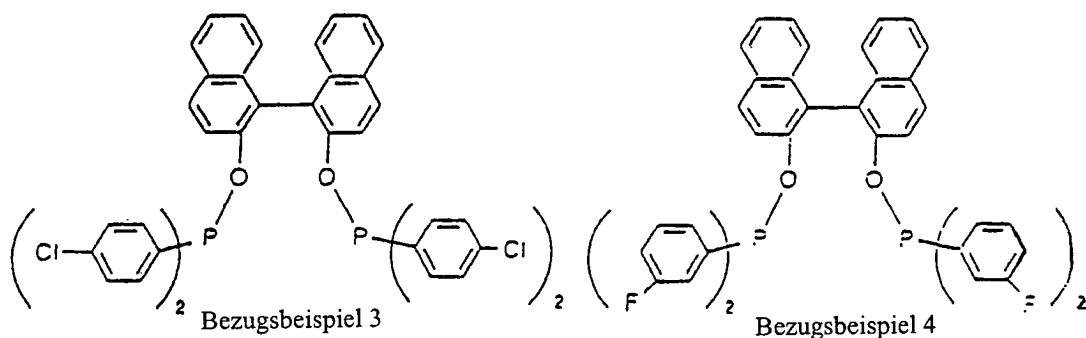
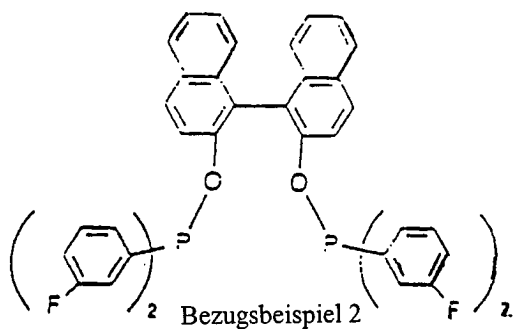
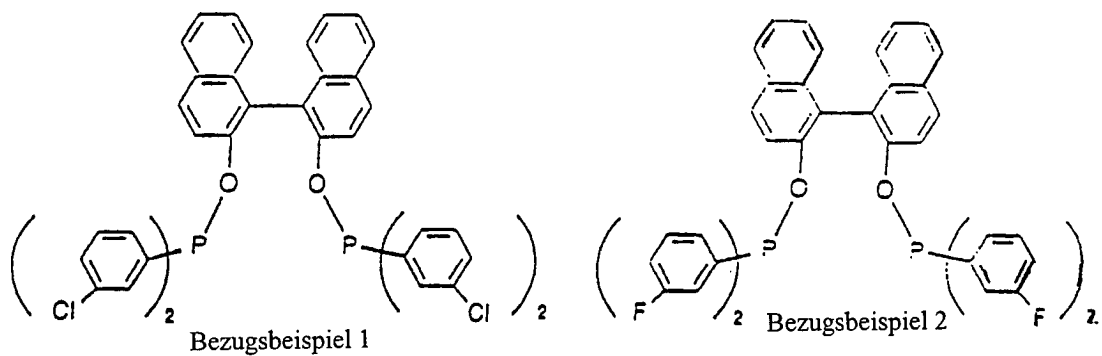
Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril

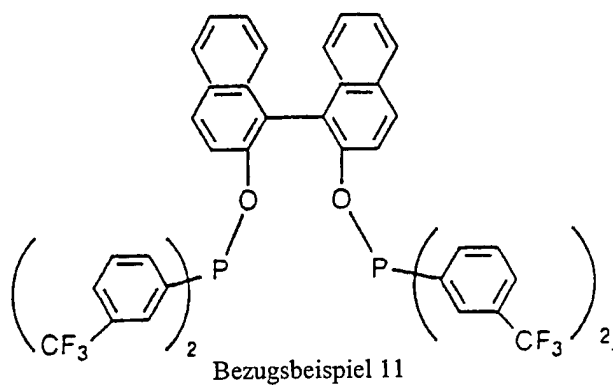
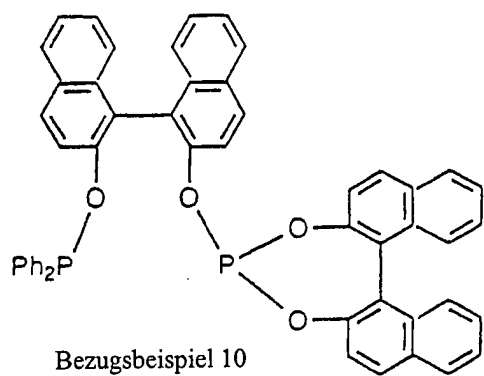
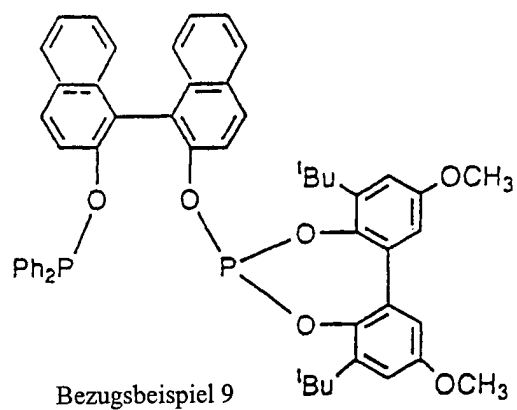
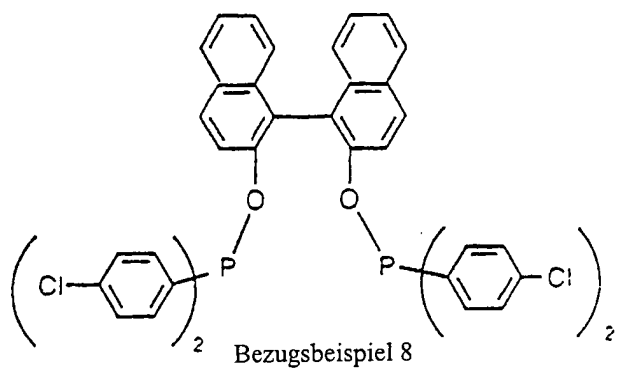
BEISPIEL	ZEIT	% 2M3	% 3PN
16	0 h	106,5%	1,7%
	1 h	41,7%	66,6%
	2 h	38,0%	71,5%
17	0 h	101,2%	1,9%
	1 h	44,5%	59,4%
	2 h	43,6%	68,5%
	3 h		70,0%
18	0 h	98,6%	1,4%
	1 h	43,9%	50,8%
	2 h	39,9%	55,4%
	3 h	41,5%	56,2%
19	0 h	89,5%	1,0%
	1 h	64,3%	34,7%
	2 h	68,2%	37,6%
	3 h	56,4%	33,8%
20	0 h	100,1%	1,2%
	1 h	85,0%	13,1%
	2 h	76,9%	16,6%
	3 h	63,1%	30,7%

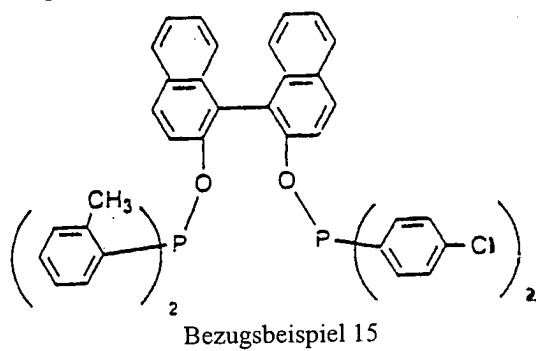
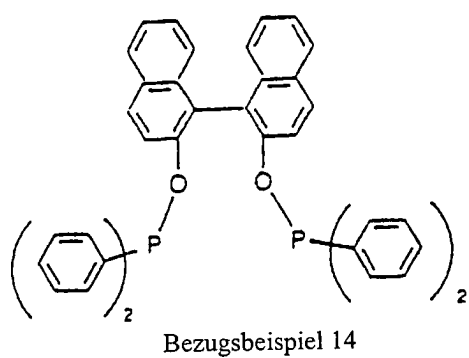
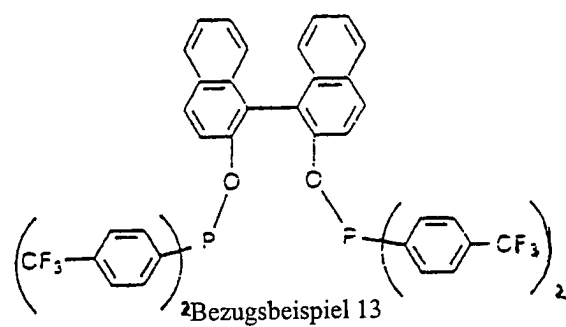
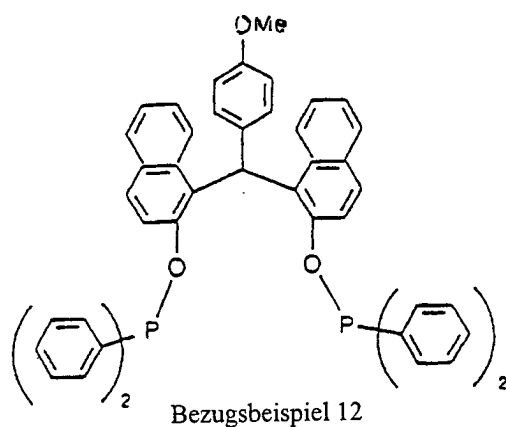
[0042] Die Beispiele 17–20 wurden in der gleichen Weise wie Beispiel 16 hergestellt, unter Benutzung der folgenden Liganden.

[0043] Die Strukturen der zweizähligen Phosphor-Verbindungen der Beispiele sind wie folgt:

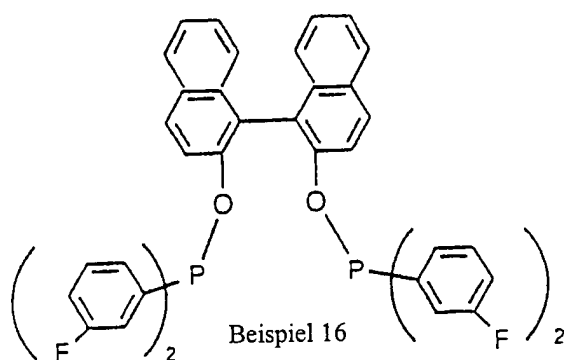
STRUKTUREN DER BEISPIELE AUS TABELLE 1

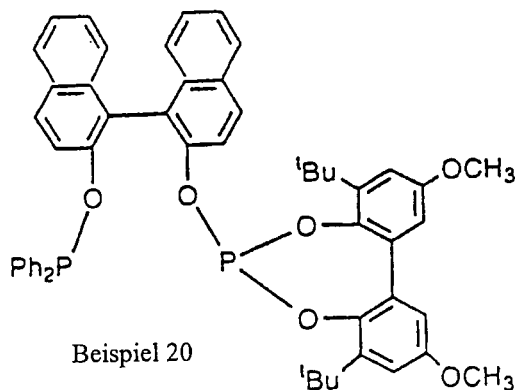
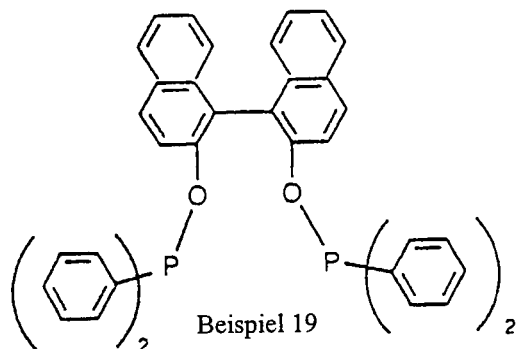
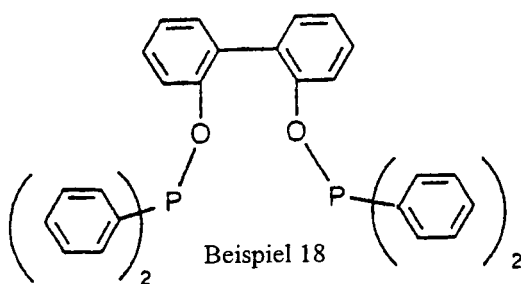
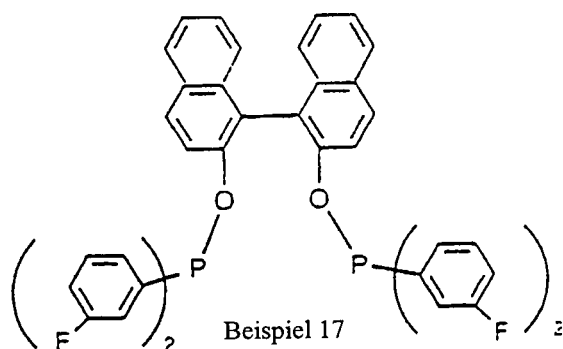






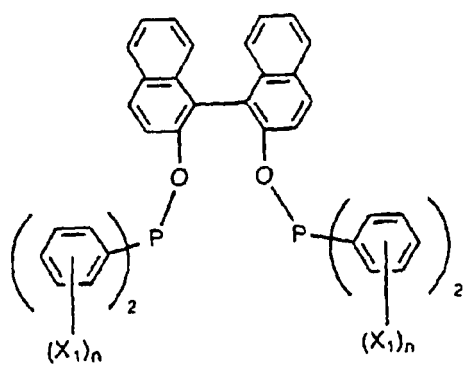
STRUKTUR DER BEISPIELE AUS TABELLE 2



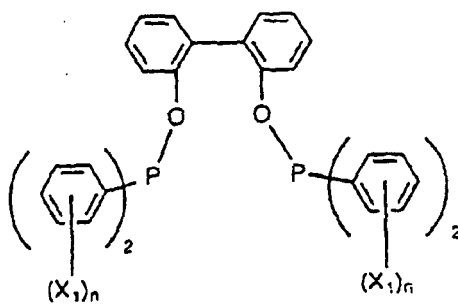


Patentansprüche

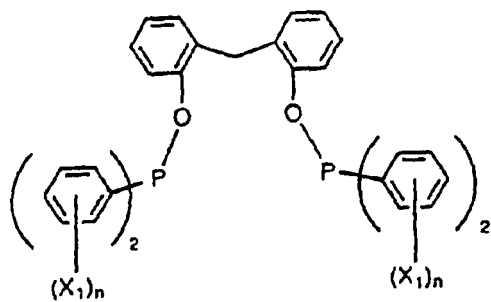
1. Verfahren, umfassend das Isomerisieren in flüssiger Phase des 2-Alkyl-3-monoalkennitril, das in einer Mischung von nichtkonjugierten Nitrilen enthalten ist, um lineare 3- und/oder 4-Monoalken-Nitrile zu erzeugen, indem die Mischung bei einer Temperatur im Bereich von 10° bis 200°C in Gegenwart des Katalysators umgesetzt wird, der eine nullwertige Nickelverbindung und mindestens eine zweizählige Phosphorverbindung aufweist, ausgewählt aus Verbindungen mit der Formel I bis XIII:



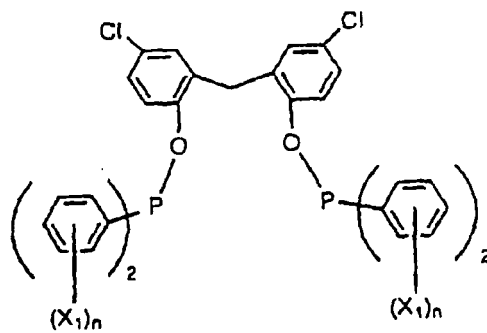
Formel I



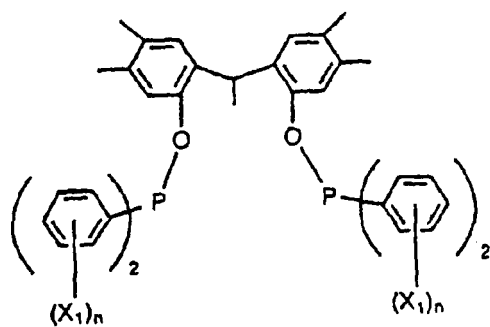
Formel II



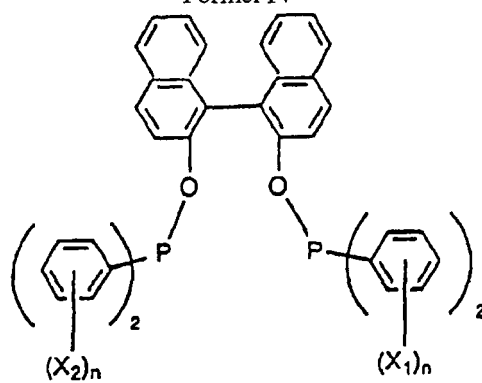
Formel III



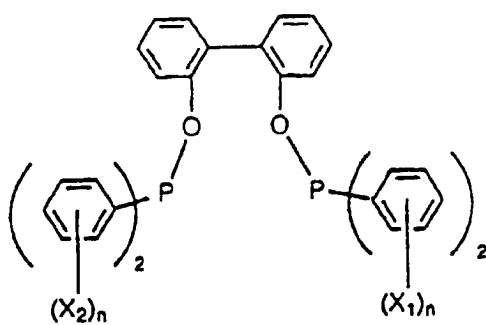
Formel IV



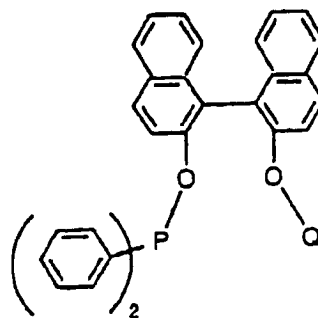
Formel V



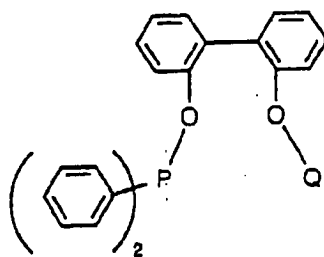
Formel VI



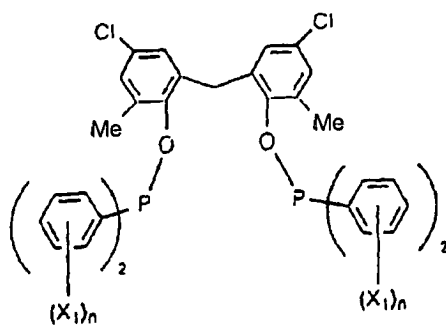
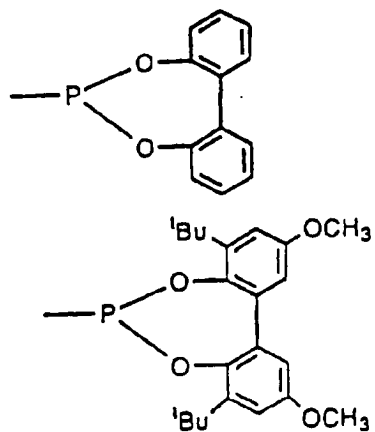
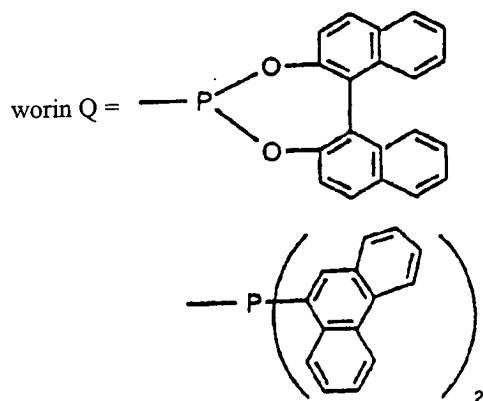
Formel VII



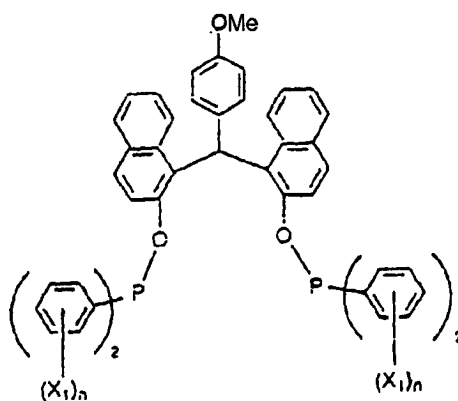
Formel VIII



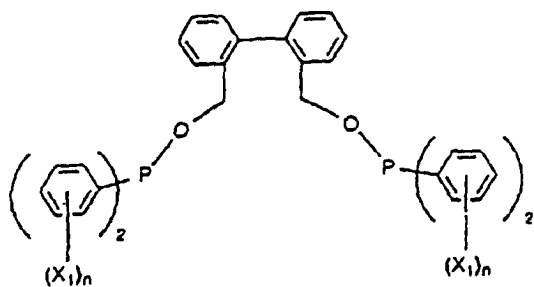
Formel IX



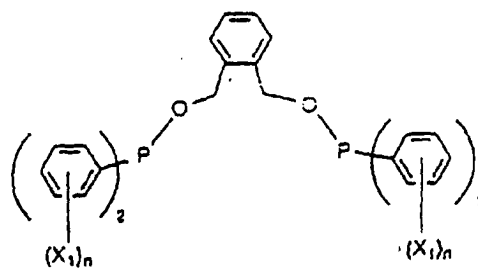
Formel X



Formel XI



Formel XII



Formel XIII

worin X_1 meta-Cl, para-Cl, meta- CF_3 , para- CF_3 , meta-F, para-F, meta-CN, para-CN, meta- CH_3 oder para- CH_3 ist; X_2 ist Methyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; n beträgt 0, 1 oder 2.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchen die zweizählige Phosphorverbindung aus Formel I und Formel II ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchen die zweizählige Phosphorverbindung die aus Formel I ist und jedes X, ausgewählt ist aus: meta- CF_3 , para- CF_3 , meta-Cl, para-Cl, meta-F, para-F, und n beträgt 0, 1 oder 2.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen