

174194  
P. 4.997

Zbesstof III

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

5 JUL 1946

174194

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. POLAK & SCHWARZ'S ESSENCEFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Liebergerweg 72-82, Hilversum, HOLANDA, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-AL-  
"KILOXI Y ALKENILOXI 5-NITRO ANILINAS, RES-  
"PECTIVAMENTE, Y DE SUS SALES".

=====

La 2-alkiloxi y alkeniloxi 5-nitro anilina, respectivamente, que son importantes como agente sáulcorante, son preparadas preferentemente por reduccion parcial de las correspondientes 2-alkiloxi y alkeniloxi 1,5-dinitro ben-  
ocnos , respectivamente.

5



174194

1948

5 Por la patente española Nº 164.520 se sabe que, de esta manera, se forma una mezcla de la substancia desecada con 4-alkiloxi o alkeniloxi 3-nitro anilinas isó-  
5 lida cristalina, tanto el agente edulcorante como el isó-  
mero. La proporción en que se presentan en la mezcla el agente edulcorante y el isómero, depende evidentemente de las 2-alkiloxi o alkeniloxi 1,5-dinitro bencenos especí-  
ficos, empleados como materia de partida, del agente de  
10 reducción que se usa, y de las condiciones de la reac-  
ción.

15 Hasta ahora la reducción parcial siempre ha si-  
do aplicada a los 2-alkiloxi o alkeniloxi 1,5-dinitro ben-  
cenos, respectivamente, disueltos en un disolvente orgáni-  
co. Así, la patente arriba mencionada describe, a título  
de ejemplo, la preparación de 2-propiloxi 5-nitro anilinas  
es decir sin duda la substancia más dulce del tipo presente,  
por reducción parcial de 2-propiloxi 1,5 dinitro benceno, di-  
suelto en alcohol propílico normal.

20 De acuerdo con el presente invento, ha sido com-  
probado que la reducción parcial también puede ser efec-  
tuada fácilmente en un medio acuoso. Este hecho es real-  
mente muy sorprendente, ya que los 2-alkiloxi o alkeniloxi  
1,5-dinitro bencenos no son apreciablemente solubles en agua;  
25 no hubo evidencia de una reacción suave entre el material  
de partida, suspendido en agua y el agente de reducción, di-  
suelto en agua.

El nuevo procedimiento del invento ofrece varias

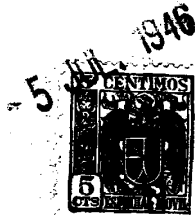


1946

1 74194

ventajas. En primer lugar, la mezcla bruta del agente  
edulcorante y su isómero, que ya está presente como tal  
o es separado por adición de álcali a la fase acuosa,  
pueden ser aislados por decantación o filtración, ya  
5 que no son solubles en agua, substancialmente, las 2-  
alkiloxi o alkeniloxi 5-nitro anilinas y las 4-alkiloxi  
o alkeniloxi 3-nitro anilinas.

Hasta la fecha, en los procedimientos conocidos  
han sido necesarios a este efecto la separación por des-  
10 tilación, del disolvente orgánico, con los gastos más ele-  
vados que ello implica, debido a las pérdidas inevitables  
el calentamiento, mano de obra, etc. por tanto, el nue-  
vo procedimiento es más sencillo y barato. El procedi-  
miento según el invento también resulta más económico por  
15 el rápido transcurso de la reducción parcial y particular-  
mente por el hecho de que el rendimiento en agenteedul-  
corante e isómero es substancialmente más elevado que en  
los procedimientos conocidos. Así, en el ejemplo I de la  
patente holandesa Nº 52.980, el rendimiento en 2-propilo-  
20 xi 5-nitro anilina, por reducción parcial del 2-propilo-  
loxi 1,5-dinitro benceno, disuelto en alcohol propílico nor-  
mal por medio de bisulfuro de sodio, era aproximadamente de  
40%, mientras que, efectuando esta reducción parcial en un  
medio acuoso, el rendimiento puede ser elevado a aproxima-  
25 damente 57%. En el caso de emplear un polisulfuro alcali-  
no, por ejemplo bisulfuro sódico, como agente de reducción  
otra ventaja más del procedimiento según el presente inven-  
to estriba en que este agente no necesita ser adquirido e



1 741 94

5 previamente preparado en estado sólido: partiendo de las cantidades necesarias del material de partida económico, sulfuro alcalino y azufre, se puede preparar directamente una solución acuosa del polisulfuro deseado, que puede ser utilizada para la reducción parcial.

10 La preparación de la mezcla bruta del agente edulcorante y del isómero puede ser realizada de cualquier manera adecuada. En el caso de que la separación de las dos substancias fuera deseada o necesaria, pueden ser usados los métodos descritos, por ejemplo, en la patente española N.º 164.520, que se basa en la diferencia de solubilidad entre el agente edulcorante y el isómero o, respectivamente, entre los sales (cloruros, sulfatos etc.) de estas dos bases. De acuerdo con el invento puede ser usada ventajosamente también, a este efecto, la diferencia de alcalinidad de las dos substancias. Así, partiendo de una solución ácida que contenga ambas substancias, solamente 15 la 2-alkiloxi o alkenil 5-nitro anilinas, respectivamente, se separan en estado substancialmente puro por incremento adecuado del valor  $pH$ , a saber, algo por arriba de 3.

El invento se ilustra pero no se limita por el ejemplo siguiente:

25 Una solución de 15,6 kg de bisulfuro sódico ( $Na_2 S \cdot 9 H_2 O$ ) y 2,1 kg de azufre en 50 litros de agua son adicionados gradualmente a una mezcla intensamente agitada, calentada hasta ebullición, de 11,3 kg de 2-propiloxi 1,5-dinitro benceno y 50 litros de agua, en el transcurso de aproximada-



1 741 94

mente dos horas. A continuación se agita la solución, bajo ebullición, durante una hora más.

5 Después de quedar bien establecida la masa aceitosa de reacción, esta masa es separada de la capa acuosa y luego, llevada a ebullición con 100 litros de 1,5/n ácido clorhídrico. De esta manera es llevada a solución substancialmente la totalidad de la masa.

10 Después de enfriado a temperatura del ambiente, se separan por cristalización 3,4 kg de 4-propiloxi 3-nitro anilina, que se separan por filtración a vacío y se lavan con un poco de 1/n ácido clorhídrico.

15 El filtrado y el líquido de lavar son enfriados juntos a 0 grados C., añadiéndose 0,5 kg de ácido acético. A continuación se añade, por gotas, tanta solución de sosa concentrada como sea necesaria para que el líquido no presente ya reacción ácida con respecto al papel rojo congo, mostrando, sin embargo, aún una reacción ácida con respecto al papel de tornasol. La 2-propiloxi 5-nitro anilina se separa de esta manera en forma cristalina, mientras que 20 cualquier isómero y cualquier 2-propiloxi 1,5-diamino benceno, que también se hayan formado, siguen en solución. Después de separar por filtración a vacío, lavar con agua y secar, se obtienen 5,6 kg de agente edulcorante, de un punto de fusión de 46-47,5 grados C., es decir 57% de la cantidad 25 teórica. Este producto es purificado finalmente, por recristalización o por destilación a vacío.

El cloruro de 4-propiloxi 3-nitro anilina, obtenido como producto secundario, puede ser empleado como material



174194

5 de partida para la fabricacion de materias colorantes  
Si así, se desea, se puede obtener una segunda cantidad  
de la misma, que asciende a 0,5 kg del filtrado acuoso  
que se forma después de la separación del agente edul-  
corante. A este efecto, este filtrado se vuelve a al-  
calinizar, después de lo cual, el aceite, separado de es-  
ta manera, es puesto en 6 litros de 1,5/n ácido clorhídri-  
co en ebullición.

10 Este cloruro se separa por cristalización, al  
enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento total  
del mismo ha sido, por consiguiente, de 3,9 kg, es de-  
cir 33% de la cantidad teórica.

15 Esta solicitud que corresponde a la presenta-  
da en Holanda el 11 de Julio de 1945 bajo el número  
120.503 se acoge a los beneficios del artículo 51 del  
vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-



174194

ción en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Procedimiento para la preparación de 2-alkiloxi o alkeniloxi 5-nitro anilinas, respectivamente, y sus sales por reducción parcial de los 2-alkiloxi o alkeniloxi 1,5-dinitro bencenos, respectivamente, caracterizado por el hecho de que la reducción parcial es realizada en un medio acuoso.

10 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla de 2-alkiloxi o alkeniloxi 5-nitro y 4-alkiloxi o alkeniloxi 3-nitro anilinas, respectivamente, obtenidas por la reducción parcial, son separadas valiéndose de la diferente alcalinidad de dichas dos sustancias.

15 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que una sal de 3-alkiloxi o alkeniloxi 4-nitro anilinas, respectivamente, cristaliza en un medio ácido, separando a continuación la 2-alkiloxi o alkeniloxi 5-nitro anilinas respectivamente, por incremento del valor  $p_H$ , justamente algo por encima de 3, a continuación de lo cual, si así se desea, se separa la parte remanente del isómero a un  $p_H$  aún más elevado.

20 4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la 2-propiloxi 5-nitro anilina es preparada por reducción parcial del 2-propiloxi 1,5-dinitro benceno en un medio acuoso.

25 5º.- Un procedimiento para la preparación de 2-alkiloxi y alkeniloxi 5-nitro anilinas, respectivamente,



174194

y de sus sales.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid,

5 JUL. 1946

Por A. =

Alberto de Hazaola

Director

Ch/