

336364



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 2 de Febrero de 1967, con el núm. 336.364

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N. V., entidad holandesa, establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN DERIVADO NITRO DE UN COMPUESTO AROMATICO".

=====

Este invento se refiere a un método mejorado de preparar nitro-derivados de compuestos aromáticos, haciéndose reaccionar el compuesto aromático con un agente nitrante, con lo cual se introduce al menos un grupo $-NO_2$ en el núcleo aromático.

La nitración de compuestos aromáticos para producir compuestos que contienen al menos un grupo nitro es todavía un procedimiento difícil y costoso. La utilización de reactivos muy agresivos en un medio de reacción, que da como resultado la generación de violentas reacciones de des



composición exotérmica, requiere gran cuidado, y en algunos casos se requiere un gran exceso del agente nitrante o de uno o más componentes del mismo, como resultado de lo cual se obtiene una gran cantidad de ácido denominado agotado, que es difícil de tratar.

5

El invento crea un procedimiento simple para la nitración de compuestos aromáticos, que ofrece considerables ventajas comparado con las técnicas conocidas. El invento consiste en un procedimiento para la preparación de un nitro-derivado de un compuesto aromático, por reacción del compuesto aromático con un agente nitrante, en el cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un medio de dióxido de azufre líquido.

10

Ejemplos de reactivos o agentes nitrantes que se pueden utilizar en el procedimiento del invento incluyen mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico, mezclas de ácido nítrico y "oleum", y mezclas de tetróxido de nitrógeno y trifluoruro de boro. Se pueden utilizar otros reactivos nitrantes convencionalmente utilizados.

15

Mediante el procedimiento del invento, el calor de reacción liberado durante la nitración es susceptible de ser eliminado parcial o completamente por evaporación del dióxido de azufre, con lo cual se puede lograr un buen control de la temperatura, control que es muy importante para evitar la generación de violentas reacciones de descomposición exotérmicas. Cuando el calor es eliminado de esta manera, el contenido de dióxido de azufre de la mezcla de reacción puede ser mantenido en el valor requerido, por ejemplo mediante la aplicación de refrigeración a reflujo. Al completarse la nitración, el dióxido de azufre utilizado puede ser recu-

20

25

30



perado casi de manera cuantitativa, por ejemplo por evaporación.

Utilizando dióxido de azufre líquido como medio de reacción en la reacción de nitración de acuerdo con el invento, es posible además obtener una mezcla de reacción con una viscosidad que es considerablemente menor que la obtenida en procedimientos de nitración conocidos bajo condiciones por lo demás idénticas, dando como resultado un mejor mezclado, con una conversión consiguientemente más rápida. La nitración se puede llevar a cabo también a una temperatura más baja, aumentando de esta manera la selectividad de la reacción, lo cual es una ventaja para una mezcla de reacción térmicamente inestable. Además, el exceso requerido de reactivo nitrante o de uno o más componentes del mismo, puede ser mucho más pequeño que en los procedimientos de nitración conocidos hasta ahora, como resultado de lo cual se obtiene una cantidad más pequeña de ácido agotado.

Otra nueva ventaja se proporciona por el hecho de que es posible obtener un aumento del rendimiento de nitrocompuestos de alta pureza, mediante el procedimiento del invento. Así, si se prepara ácido metanitrobenzoico por nitración de ácido benzoico en un medio de dióxido de azufre líquido, de acuerdo con el invento, se puede obtener un alto rendimiento de ácido metanitrobenzoico puro después de una única recristalización del producto de nitración bruto. En los procedimientos anteriormente conocidos para la nitración de ácido benzoico (véase K.E. Cooper y C.K. Ingold, Journal of the Chemical Society, 1927, pag. 836), se obtiene un producto de reacción bruto que contiene aproximadamente 20% de ácido ortonitrobenzoico y aproximadamente 1% de ácido pa-



ranitrobenzoico, además de ácido metanitrobenzoico. El ácido metanitrobenzoico puro puede ser separado de este producto de reacción solo mediante recristalizaciones repetidas, a costa de una gran disminución del rendimiento del ácido.

5 Al llevar a cabo el procedimiento del invento, la presión y la proporción del dióxido de azufre utilizado, pueden estar dentro de amplios límites, dependiendo la presión real y la cantidad preferida del dióxido de azufre, del compuesto que ha de ser nitrado, y de factores económicos y de
10 instalación. Usualmente, se emplea una cantidad de dióxido de azufre tal, que después de completarse la nitración, están presentes más de 3 moles de dióxido de azufre líquido por mol de compuesto nitrado.

Entre los diversos reactivos nitrantes que se pueden
15 utilizar en el procedimiento de acuerdo con el invento, se obtienen buenos resultados utilizando una mezcla de ácido nítrico y trióxido de azufre. Si se utiliza dicha mezcla en procedimientos de nitración conocidos, es necesario usualmente que es té presente en la mezcla de reacción un disolvente, tal como
20 ácido sulfúrico, para impedir que la mezcla cristalice. En el procedimiento de acuerdo con el invento, se puede utilizar co mo reactivo nitrante una mezcla de ácido nítrico y trióxido de azufre, sin que se requiera ninguna medida especial. La relación entre ácido nítrico y trióxido de azufre puede variar de-
25 pendiendo del compuesto que ha de ser nitrado.

Al llevar a cabo el procedimiento del invento, el compuesto aromático, solo o disuelto en dióxido de azufre líquido, puede ser añadido a una mezcla de dióxido de azufre líquido y el reactivo nitrante. Alternativamente, el reactivo nitrante puede ser añadido en su totalidad, o los componentes del
30



mismo separadamente, a una solución del compuesto aromático en dióxido de azufre líquido. El procedimiento se puede llevar a cabo de manera continua, por ejemplo en reactores separados conectados en serie.

5 Se proporcionan los siguientes ejemplos del invento.

Ejemplo 1.- Nitración de ácido benzoico. 40 ml de dióxido de azufre líquido fueron introducidos en un matraz provisto de un agitador, un refrigerante de reflujo que utilizaba una mezcla de dióxido de carbono y acetona, y un embudo de llave, y se introdujeron subsiguientemente en el matraz 12,2 g de ácido benzoico y 9 g de trióxido de azufre líquido. Después, se añadieron gota a gota a la mezcla del matraz 6,4 g de ácido nítrico sustancialmente anhidro, y después que todo el ácido nítrico hubo sido añadido de esta manera, la mezcla de reacción fue agitada continuamente durante media hora. Entonces, una porción sustancial del dióxido de azufre fue evaporada de la mezcla de reacción, y la parte remanente de dicha mezcla fue vertida en agua, para formar un precipitado. El precipitado fue separado por filtración, lavado y secado, y se obtuvieron 15,8 g de una sustancia sólida y blanca con un punto de fusión de 133°C.

15 El espectro de resonancia magnética-nuclear de dicha sustancia sólida, con un punto de fusión de 133°C, mostró que esta sustancia consistía en 93% de ácido metanitrobenzoico, aproximadamente 1% de ácido paranitrobenzoico y 6% de ácido ortonitrobenzoico.

20 Al cristalizar dicha sustancia en una mezcla de alcohol y agua, se obtuvieron 14,5 g de una sustancia sólida con un punto de fusión de 141°C. El espectro de absorción de in-



frarrojos y el espectro de resonancia magnética nuclear mostraron que esta sustancia sólida consistía en ácido metanitrobenzoico completamente puro, representando una eficacia de rendimiento de aproximadamente 87%.

5 Ejemplo 2.- Nitración de clorobenceno. 50 ml de dióxido de azufre líquido fueron transferidos a un matraz del tipo utilizado en el Ejemplo 1. 9,6 g de trióxido de azufre líquido y 6,9 g de ácido nítrico sustancialmente anhidro fueron introducidos sucesivamente en el matraz, para producir en el mismo una suspensión de ácido nitrante sólido en dióxido de azufre líquido. Se añadieron gota a gota a esta suspensión 10,8 g de clorobenceno, y una hora después de la adición del clorobenceno, la mezcla de reacción fue vertida en agua. El precipitado que resultaba de esto fue separado por filtración, lavado y secado, para producir 15 g de un producto de color amarillo claro, con un punto de fusión de 68°C. El espectro de absorción de infrarrojos de este producto mostró que el mismo no contenía más de 10% de ortonitroclorobenceno junto con paranitroclorobenceno, casi de manera exclusiva. Si se supone que la diferencia entre el punto de fusión del producto nitrante obtenido y el punto de fusión del paranitroclorobenceno puro (82,15 °C) está causada exclusivamente por la presencia del ortonitroclorobenceno, se puede sacar la conclusión, utilizando el bien conocido diagrama de puntos de fusión del sistema de orto- y para- nitroclorobenceno, de que el producto de nitración contenía al menos 80% de paranitroclorobenceno.

En los procedimientos de nitración conocidos, que no utilizaban dióxido de azufre líquido (véase P.H. Groggins, Unit Processes in Organic Chemistry, Mc Graw Hill, Nueva York



1958, pag. 115), el contenido de isómero para del producto de nitración es solamente de 67%, teniendo el producto de nitración un bajo punto de fusión, a saber de 52%.

5 Ejemplo 3.- Nitración de fenol. 25 ml de dióxido de
azufre líquido fueron introducidos en un matraz del tipo utili-
zado en el Ejemplo 1, y entonces se añadieron sucesivamente al
mismo 11,6 g de trióxido de azufre líquido y 8,9 g de ácido ní-
trico sustancialmente anhidro. De esta manera se formó un preci-
pitado, y se añadieron gota a gota a la mezcla contenida en el
10 matraz, con agitación simultánea, 3,9 g de fenol disueltos en
20 ml de dióxido de azufre líquido. Tuvo lugar una reacción fuer-
temente exotérmica, en que la mezcla de reacción adoptó un color
pardo-rojizo, desapareciendo dicho precipitado. Al añadir el fe-
nol, se continuó durante algún tiempo la agitación de la mezcla
15 de reacción después de lo cual se encontró que el matraz conte-
nía un sistema de dos fases líquidas, estando contenida la mayor
parte del dióxido de azufre en la fase superior. El espectro de
resonancia magnética nuclear de dicha fase muestra que ésta con-
tenía un producto 2,4,6-trinitro-sustituido. Las dos fases lí-
20 quidas fueron vertidas entonces conjuntamente en 150 ml. de agua,
como resultado de lo cual se formó un precipitado amarillo, que
fue separado por filtración, lavado y secado, y se obtuvieron
8,4 g de un producto seco, el cual por análisis cromatográfico
mostró que consistía en ácido pícrico virtualmente puro. La efi-
25 cacia de rendimiento de la formación de la reacción era por lo
tanto de 88%.

Ejemplo 4.- Nitración de tolueno. Se añadieron a
un matraz del tipo utilizado en el Ejemplo 1, 35 ml de
dióxido de azufre líquido, y se añadieron sucesivamente
30 al mismo 7,5 g de trióxido de azufre líquido y 5,8 g de



5 ácido nítrico sustancialmente anhidro. Se formó un precipitado blanco y, mientras se agitaba, se añadieron entonces gradualmente por el embudo de llave 3,8 g de tolueno. Después de añadir dicho tolueno, se continuó durante 1,5 horas la agitación de la mezcla de reacción.

10 Después que se hubo parado el agitador, se encontró que el matraz contenía dos fases líquidas, de las cuales la superior contenía la mayor parte del dióxido de azufre. Las dos fases fueron separadas una de otra por medio de la válvula de descarga y el análisis de la fase inferior mostró que la misma contenía menos de 2% en peso de carbono, basado sobre la cantidad añadida de carbono como tolueno. El espectro de resonancia magnética-nuclear de la fase líquida superior
15 mostró que casi el 75% en peso de las sustancias orgánicas contenidas en esta fase consistían en 2,4-dinitrotolueno, con sistiendo el resto en 2,6-dinitro tolueno y menos de 1% en pe so de paramononitrotolueno. Ya que no se descargó carbono del sistema de reacción, la conversión de tolueno en dinitrotolueno fue de esta manera virtualmente cuantitativa.

20 Los procedimientos indicados en los precedentes ejemplos pueden ser utilizados también con otros diversos compuestos aromáticos, tales como por ejemplo naftaleno, fenantreno, antraceno, tiofeno, piridina, furano, quinoleina y derivados de estos compuestos.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 3 de Febrero de 1966, número 66-01366, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

14-3-1967

336364



N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación de un derivado nitro de un compuesto aromático por reacción del compuesto aromático con un reactivo nitrante, en el cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un medio de dióxido de azufre líquido.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el calor liberado en la reacción es eliminado al menos parcialmente por evaporación de dióxido de azufre líquido.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el reactivo nitrante es una mezcla de ácido nítrico y trióxido de azufre.

4.- Un procedimiento para la preparación de un derivado nitro de un compuesto aromático.

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

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

17 MAR 1967
Alberto de Izaburu
Por el autor

14-3-1967

336304

IAG/